

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES



TESIS DOCTORAL

**Materiales sol-gel para aplicaciones en óptica y
en protección frente a la radiación UV y su
evaluación en aplicaciones aeroespaciales**

Autora: Pilar García Parejo

Directores: Dr. Marcos Zayat Souss

Dr. David Levy Cohén

Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA)

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid

Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC

Madrid, 2015

1	INTRODUCCIÓN	3
1.1	CAPAS DELGADAS Y RECUBRIMIENTOS CON APLICACIONES ÓPTICAS	3
1.1.1	INTERACCIÓN DE LA LUZ CON LOS MATERIALES	4
1.1.2	RECUBRIMIENTOS ÓPTICOS CON APLICACIONES DE ESPECIAL INTERÉS	11
1.1.2.1	Los recubrimientos antirreflectantes	11
1.1.2.2	Los recubrimientos altamente reflectantes o espejos.	12
1.1.2.3	Recubrimientos protectores de la radiación UV	12
1.1.2.4	Estructuras de band-gap fotónicas	13
1.1.2.5	Recubrimientos ópticos activos.	13
1.1.3	TÉCNICAS DE PREPARACIÓN DE RECUBRIMIENTOS	16
1.1.3.1	Técnicas en fase vapor	16
1.1.3.2	Técnicas en fase líquida	19
1.2	EL PROCESO SOL-GEL	21
1.2.1	CARACTERÍSTICAS Y VENTAJAS DEL PROCESO SOL-GEL.	21
1.2.2	ETAPAS DEL PROCESO SOL-GEL	23
1.2.2.1	Catálisis ácida y básica.	24
1.2.2.2	Alcóxidos	26
1.2.2.3	Las relaciones molares de los reactivos.	27
1.2.2.4	Cantidad y tipo de disolvente.	27
1.2.2.5	Técnicas de deposición	27
1.2.3	MATERIALES HÍBRIDOS ORGÁNICO-INORGÁNICOS SOL-GEL.	28
1.3	OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	30
2	TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES	39
2.1	PREPARACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS ORGÁNICOS-INORGÁNICOS.	39
2.1.1	MATERIALES DE PARTIDA	39
2.1.2	METODOLOGÍA	41
2.2	CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	43
2.2.1	MEDIDA DEL ESPESOR DE LAS PELÍCULAS	43
2.2.2	ESPECTROSCOPIA DE TRANSMISIÓN Y REFLEXIÓN UV-VIS	44
2.2.3	MEDIDAS DE LAS CINÉTICAS DE FOTODEGRADACIÓN.	45
2.2.4	MEDIDA DE LAS CINÉTICAS DE DESORCIÓN DE LAS MOLÉCULAS INCORPORADAS EN LAS PELÍCULAS SOL-GEL.	49
2.2.5	ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ²⁹ Si-RMN.	50
2.2.6	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	52

2.2.7	ESPECTROSCOPÍA DE FLUORESCENCIA	52
2.2.8	MEDIDA DE LA TASA DE DESGASIFICACIÓN DE LAS PELÍCULAS	53
2.2.9	MEDIDAS EN CÁMARA DE ALTO VACÍO	54
2.2.10	CARACTERIZACIÓN ELIPSOMÉTRICA Y MEDIDAS EN CRIOGENIA.	54
3	RECUBRIMIENTOS PROTECTORES FRENTE A LA RADIACIÓN UV PREPARADOS VÍA SOL-GEL Y SUS APLICACIONES.	61
3.1	INTRODUCCIÓN	62
3.1.1	RADIACIÓN UV	62
3.1.2	LAS FUENTES ARTIFICIALES DE LUZ UV	63
3.1.2.1	Lámparas de arco o de descarga	63
3.1.2.2	Lámparas incandescentes	65
3.1.3	EFFECTOS DE LA RADIACIÓN UV EN LOS MATERIALES	65
3.1.4	PROTECCIÓN DE MATERIALES FRENTE A LA RADIACIÓN UV	73
3.1.4.1	Recubrimientos protectores de UV	73
3.1.4.2	Sistemas de protección UV de naturaleza inorgánica	74
3.1.4.3	Sistemas de protección UV de naturaleza orgánica.	75
3.1.4.4	Sistemas de protección UV de naturaleza híbrido orgánica-inorgánica	80
3.1.5	COLORANTES FLUORESCENTES CON APLICACIONES ÓPTICAS	81
3.2	RECUBRIMIENTOS PROTECTORES DE UV PREPARADOS MEDIANTE EL MÉTODO SOL-GEL.	83
3.2.1	PREPARACIÓN DE RECUBRIMIENTOS ABSORBENTES DE UV.	86
3.2.1.1	Fotoestabilidad de las moléculas absorbentes de UV debido al mecanismo ESIPT	91
3.2.2	EFFECTIVIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS PROTECTORES DE UV EN FUNCIÓN DE SUS PARÁMETROS DE PREPARACIÓN.	91
3.2.2.1	Concentración del grupo orgánico fenil en la matriz	92
3.2.2.2	Naturaleza del grupo orgánico modificador de la matriz.	101
3.2.2.3	Concentración de moléculas absorbentes de UV en la matriz.	106
3.2.2.4	Tiempo de hidrólisis y condensación	114
3.2.3	PREPARACIÓN DE SISTEMAS BICAPA PARA LA MEJORA DE LAS PROPIEDADES DE LAS PELÍCULAS PROTECTORAS DE UV.	118
3.2.3.1	Efecto de una segunda capa sobre la retención de las moléculas absorbentes de ultravioleta en una matriz híbrida.	122

3.2.4	ESTUDIO DE LA EFECTIVIDAD DE LAS PELÍCULAS PROTECTORAS DE UV SOBRE RECUBRIMIENTOS CON APLICACIONES ÓPTICAS.	123
3.2.4.1	Protección de recubrimientos dopados con rodamina 6G	124
3.2.4.2	Protección de recubrimientos dopados con rodamina 101	132
3.2.4.3	Protección de una baldosa comercial con pintura de colorantes orgánicos	136
3.3	CONCLUSIONES CAPÍTULO 3	139
4	EVALUACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS SOL-GEL EN CONDICIONES DE TERMO-VACÍO PARA SU USO EN APLICACIONES AEROESPACIALES.	149
4.1	INTRODUCCIÓN	149
4.1.1	ENTORNO ESPACIAL	149
4.1.2	MATERIALES SOL-GEL EN APLICACIONES AEROESPACIALES	154
4.1.3	OBJETIVO DEL ESTUDIO	156
4.1.3.1	Propiedades termo-ópticas	157
4.2	DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL	159
4.2.1	PREPARACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	159
4.2.2	CARACTERIZACIÓN ELIPSOMÉTRICA	160
4.2.3	ANÁLISIS ELIPSOMÉTRICO	160
4.2.4	EXPERIMENTOS EN CONDICIONES DE TERMO-VACÍO	162
4.3	PELÍCULAS HÍBRIDAS SOL-GEL DOPADAS CON RODAMINA 6G	165
4.3.1	CONSTANTES ÓPTICAS N Y K DE LA PELÍCULA DOPADA CON RODAMINA 6G	165
4.3.2	ANÁLISIS DE DESGASIFICACIÓN DE LA PELÍCULA DOPADA CON RODAMINA 6G	167
4.3.3	PROPIEDADES TERMO-ÓPTICAS DE LA PELÍCULA DOPADA CON RODAMINA 6G	171
4.4	PELÍCULAS HÍBRIDAS SOL-GEL DOPADAS CON LA MOLÉCULA AUV5	176
4.4.1	TEST EN CÁMARA DE ALTO VACÍO	176
4.4.2	CONSTANTES ÓPTICAS N Y K DE LA PELÍCULA DOPADA CON AUV5	179
4.4.3	ANÁLISIS DE LA DESGASIFICACIÓN DE LA PELÍCULA DOPADA CON AUV5	181
4.4.4	PROPIEDADES TERMO-ÓPTICAS DE LA PELÍCULA DOPADA CON AUV5	185
4.4.5	MEDIDA DE LA TASA DE DESGASIFICACIÓN DE LAS PELÍCULAS EN UN EQUIPO DE DESGASIFICACIÓN DE MATERIALES CERTIFICADO POR LA ESA PARA CONDICIONES DE ESPACIO.	189
4.5	CONCLUSIONES CAPÍTULO 4	190
5	CONCLUSIONES FINALES	197
6	LÍNEAS FUTURAS DE TRABAJO	203

7	CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS DERIVADAS DE ESTE TRABAJO DE INVESTIGACIÓN	207
8	ANEXO I	215

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado bajo la dirección de los Dres. David Levy Cohén y Marcos Zayat Souss.

Quiero expresar mi agradecimiento al Profesor David Levy por permitirme realizar la tesis doctoral bajo su tutela, y por la dedicación y entusiasmo durante la elaboración de la misma. También quiero mostrar mi más sincero agradecimiento al Dr Marcos Zayat, co-director de mi tesis, por su ayuda en todas las dificultades y preguntas que me han surgido. Gracias por su disposición y su apoyo durante la realización de este trabajo.

Quiero agradecer al Dr. David Bravo Roldán, del departamento de Física de Materiales de la UAM, la aceptación de la tutoría de esta Tesis y su ayuda en los trámites necesarios para su presentación.

Al ICMM-CSIC como institución donde he podido realizar la mayor parte del trabajo experimental, y al Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial por concederme la beca doctoral FPI Calvo Rodés que me ha permitido realizar esta tesis doctoral.

A todos los miembros del grupo Sol-Gel con los que he compartido estos años, David Levy, Marcos, Hongtao, Rosario Pardo, David Almendro, Erick y Leo, por su amistad, compañerismo y apoyo para la realización de esta tesis.

A la Dra. Isabel Sobrados, técnico de RMN en sólidos por las medidas de los espectros de RMN, su disposición y ayuda.

Al laboratorio de Instrumentación Espacial (LINES) del INTA, por la acogida, cariño y ayuda desinteresada de todos sus miembros.

A la Dra. Lola Sabau, directora del departamento de Cargas Útiles y Ciencias del Espacio del INTA, por preguntar, apoyarme y estar dispuesta a charlar cuando lo he necesitado.

A Tomás Belenguer, por sus consejos, tanto profesionales como personales tan valiosos, por su apoyo continuo, y por su buen humor y calidad humana que hace que el trabajo sea mucho más amable.

A Alberto Álvarez, porque sin su ayuda esta tesis doctoral no hubiera sido posible. Por su ayuda y apoyo técnico en las medidas y análisis elipsométricos. Por su apoyo personal, por darme la oportunidad de trabajar en su grupo y por estar siempre dispuesto a escuchar y a enseñar.

A Néstor Uribe, por su programación en Labview y el montaje de irradiación con luz UV del INTA. Por el apoyo personal, el compañerismo, la buena amistad que dura ya muchos años y las conversaciones frikis tan interesantes. Y a Karly por su preocupación, su amistad, y su humor tan divertido.

A Marianela Fernández, por su ayuda en los modelos elipsométricos, por su apoyo personal y por las risas que nos hemos echado tantas veces.

A Valentina por ayudarme a cargar con el dewar de 50 litros de nitrógeno líquido de tan buena gana, y mostrar interés por mi tesis doctoral siempre.

A Daniel Garranzo, por estar dispuesto a ayudar siempre.

A todos los compañeros del LINES con los que comparto el día a día, su acogida desde el primer día, su compañerismo y su buen humor y por interesarse tanto por mi tesis: Armonía, Concha, Carmen, Luis, Raquel, Manu, David, Hugo, Pablo, Ana, Ángel, Juan, Ángela María, Benjamín, Ricardo, Javier, Gonzalo, y Alberto Vicente.

A mis amigos Gabo y Rafa por llevar tantos años demostrándome su amistad, y por hacerme sentir como en casa, por las risas, las pelis, las palomitas y el sprite. A Alex, por el apoyo tan importante y el interés demostrado durante todos estos años para que salga adelante esta tesis doctoral, a Eva por ser tan buena amiga, por estar siempre ahí, por los viajes y por tantos recuerdos. A Mauri por ser tan especial, por su amistad y su buen humor.

A mi amiga Marta Benítez, por compartir tantas cosas, tantos proyectos y tantas locuras. Por su apoyo, cariño y preocupación y por las quedadas en la biblioteca que me ayudaron a sacar esta tesis adelante.

A mi familia, por estar ahí siempre, mis abuelas Florentina y Guadalupe, mis tíos Luis y Lola y Pepe y Toñi, mi primo Daniel y mis primas Ángela y Elena, y en especial, mis hermanos Carlos e Ignacio, mis sobrinos Nachito y Cristina y mis padres Carlos y Pilar.

A mis padres por enseñarme la importancia del trabajo y la responsabilidad y darme el ejemplo con su vida. Por darme la educación que tengo y que ha permitido llegar a preparar esta tesis doctoral, por dejarme elegir y por apoyarme siempre. A mi padre, por enseñarme la magia de la ciencia que hace el mundo mucho más interesante, y a mi madre por su apoyo, preocupación y por sus tupperwares.

A Víctor, por su compañía, su paciencia, sobretodo en los últimos momentos de preparación de la tesis, su cariño y sus consejos. Por hacer mi vida más interesante, artística y divertida.

Capítulo 1

Introducción

1 Introducción

1.1 Capas delgadas y recubrimientos con aplicaciones ópticas

Las propiedades de los materiales masivos (*bulk*) tienen unas propiedades características que son independientes de la cantidad de volumen del material. Esta suposición es cierta siempre que las dimensiones del material estén dentro de unos límites macroscópicos. Cuando una o más dimensiones del material se hacen muy pequeñas, como es el caso de una capa delgada o de una nanopartícula, la relación superficie/volumen aumenta considerablemente y las propiedades del material cambian con respecto a las del material masivo, ya que los átomos de la superficie presentan propiedades físico-químicas diferentes a los del interior. En el material masivo los átomos están sujetos a fuerzas de enlace en todas las direcciones provenientes de los átomos más próximos, pero en el caso de los átomos de la superficie, éstos presentan una asimetría en las fuerzas de enlace que hace que los estados de energía de los átomos de la superficie sean diferentes a los del interior y que por tanto la superficie tenga propiedades físico-químicas diferentes al material masivo.

Se puede considerar ‘capa delgada’ a aquel material cuyas propiedades vienen determinadas principalmente por los fenómenos de superficie con respecto a los de volumen. Además del concepto de capa delgada, en esta tesis se empleará el término recubrimiento para hablar de las aplicaciones que posee un material al ser depositado sobre toda la superficie de un objeto tridimensional, como puede ser el caso de un recubrimiento antirreflectante en la lente de un telescopio.

La función principal de las capas delgadas y recubrimientos es la modificación de las propiedades de superficie de un material, dirigido a obtener una mejora en las propiedades del conjunto capa-sustrato o la realización de una función específica. En el caso de capas delgadas o recubrimientos con aplicaciones en óptica se busca modificar o manipular la luz con el objetivo de mejorar el comportamiento óptico de un sustrato (por ejemplo recubrimientos antirreflectantes que aumentan la transmisión de luz del sistema completo capa-sustrato, o recubrimientos absorbentes de ultravioleta (UV) que mediante

la absorción selectiva de radiación UV incrementan la duración de vida de sustratos fotosensibles), o para crear sistemas de una o varias capas con funcionalidad propia donde el sustrato sea un mero soporte, como por ejemplo el caso de estructuras nanofotónicas con capas ópticas activas (fluorescentes, fotocrómicas, electroluminiscentes, etc.)

Debido a que en esta tesis se han preparado y caracterizado recubrimientos y capas delgadas con aplicaciones ópticas, en este capítulo se van a describir los principales fenómenos de interacción que se pueden dar entre la luz y las capas delgadas o recubrimientos, y cómo esos fenómenos pueden utilizarse para el diseño y fabricación de materiales con aplicaciones ópticas.

A continuación, se explicarán las principales técnicas de preparación de las capas delgadas y recubrimientos, describiendo con detalle la técnica de preparación de materiales utilizada en este trabajo: el método sol-gel.

1.1.1 Interacción de la luz con los materiales ¹⁻²

La propagación de luz a través de un material y en particular los fenómenos de absorción, refracción e interferencia se pueden describir de forma cuantitativa mediante dos coeficientes ópticos característicos del medio, que son el *índice de refracción* n y el *coeficiente de extinción* κ . En el vacío la velocidad de la luz es c , independientemente de la frecuencia. En cualquier otro medio la velocidad de la luz es menor y el índice de refracción se define como la relación entre la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad de la luz en ese medio:

$$n = \frac{c}{v} \quad (1-1)$$

El *coeficiente de extinción* k es proporcional a la probabilidad de absorción de un fotón por el material. En materiales absorbentes se suele utilizar el índice de refracción complejo (\hat{n}):

$$\hat{n} = n + i\kappa \quad (1-2)$$

La velocidad de fase con la que la onda se propaga a través del medio depende de la parte real del *índice de refracción complejo*, que es n , mientras

que la disminución de la amplitud de la onda en medios absorbentes depende de la parte compleja del índice de refracción, que es κ .

Estos dos coeficientes dependen de forma apreciable de la frecuencia de la luz como veremos a continuación (dispersión de la luz).

Para el caso de una capa delgada, los principales efectos del material sobre la luz se pueden resumir en los siguientes fenómenos:

-Dispersión de la luz. El *índice de refracción* n y el *coeficiente de extinción* κ no son constantes, sino que dependen de forma apreciable de la frecuencia de la luz. Este fenómeno se explica en primera aproximación, asumiendo que cada átomo se comporta como un oscilador forzado clásico excitado por un campo eléctrico variable (la onda electromagnética). En ausencia de ondas electromagnéticas, el oscilador vibra a su frecuencia de resonancia o frecuencia natural. En presencia de una onda electromagnética, el oscilador vibra siguiendo la frecuencia de la onda (en fase cuando la frecuencia es más baja que la frecuencia natural y desfasado 180° cuando la frecuencia de la onda es mayor que la de la frecuencia natural). Cuando la frecuencia de la onda está cercana a la frecuencia natural, los osciladores empiezan a resonar, sus amplitudes aumentan considerablemente y va acompañado de una fuerte absorción de energía de la onda incidente. Estas regiones alrededor de las frecuencias de resonancia son las bandas de absorción del material.

Todos estos fenómenos dan lugar a las ecuaciones de dispersión del material. En las regiones del espectro electromagnético donde el material es transparente, y por tanto $\kappa = 0$, n aumenta gradualmente con la frecuencia. Este comportamiento se conoce como dispersión normal. Por ejemplo, en la zona de transparencia de los vidrios ópticos el comportamiento del índice de refracción con la frecuencia de la luz se puede aproximar a la ley empírica de Cauchy:

$$n(\alpha) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots \quad (1-3)$$

, donde A, B y C son constantes que dependen del tipo de material.

En las regiones de absorción donde $\kappa > 0$, n aumenta bruscamente al disminuir la frecuencia (dispersión anómala). A frecuencias muy altas las

cargas y dipolos del material no pueden seguir las oscilaciones de la luz y se obtiene la misma respuesta que en el vacío donde $n = 1$

-Absorción. La absorción de luz electromagnética se produce cuando la frecuencia de la luz que incide en un material coincide con la energía de las transiciones electrónicas, vibracionales o rotacionales de las moléculas o átomos que forman el material, de manera que la intensidad de luz a través del material decae de forma exponencial con la distancia recorrida según la ecuación (1-4), que se conoce como la Ley de Lambert-Beer:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon lc} \quad (1-4)$$

donde I_0 es la intensidad de la luz incidente en la muestra, ϵ es el coeficiente de extinción molar a una longitud de onda dada (propiedad intrínseca de la sustancia absorbente), c es la concentración de la sustancia absorbente y l es la distancia que atraviesa la luz (espesor de la capa).

Esta ley también se puede expresar mediante el coeficiente de absorción lineal (α), que mide la absorción por unidad de longitud:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha l} \quad (1-5)$$

El coeficiente de absorción (α) está relacionado con el coeficiente de extinción (κ) mediante la siguiente expresión:

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (1-6)$$

Para cuantificar la luz absorbida por el material se utilizan fundamentalmente las siguientes magnitudes:

La transmitancia (T) que se define como la relación entre la luz transmitida por el material y la luz incidente:

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (1-7)$$

Y la absorbancia (A) o densidad óptica que se define como la cantidad de luz absorbida por un material y se relaciona con la transmitancia según la ecuación:

$$A = -\log T = \epsilon lc \quad (1-8)$$

-Emisión de luz. En el fenómeno de absorción descrito en el punto anterior se produce la absorción de energía en forma de luz por parte del material. La disipación de esta energía se puede producir por fenómenos térmicos, de transmisión de calor hacia otras partes del sistema, o mediante la emisión de luz de longitudes de onda más largas respecto de la luz excitadora, lo que se conoce como la fotoluminiscencia. Dependiendo de que tipo de transiciones electrónicas están implicadas se tienen principalmente dos formas de fotoluminiscencia: la fluorescencia y la fosforescencia. La fluorescencia implica transiciones electrónicas permitidas entre estados singletes (espines electrónicos apareados) y sus tiempos de vida suelen estar en torno a 10^{-9} s. Las longitudes de onda de la luz emitida siempre son más largas que las de la luz de excitación, debido a que antes de que se produzca la transición electrónica implicada en la fluorescencia, se produce la disipación de una parte de la energía por transmisión de calor hacia otras partes del material, que se conoce como relajación vibracional. La fosforescencia implica transiciones prohibidas entre niveles electrónicos de diferente estado de espín (transiciones singlete-triplete). Debido a que son transiciones restringidas desde el punto de vista cuántico son altamente improbables y sus tiempos de vida se encuentran entre 10^{-3} a 10 s.

-Reflexión y refracción. Cuando un rayo de luz pasa entre dos medios con distinto índice de refracción una parte de la luz vuelve al primer medio (reflexión) y el resto pasa al segundo medio con un cambio en la dirección de propagación (refracción). En un sistema formado por capas con diferentes índices de refracción habrá tantas reflexiones y refracciones como interfases. Por ejemplo, en el caso de un único recubrimiento sobre un sustrato existirán tres interfases diferentes: aire-recubrimiento, recubrimiento-sustrato y sustrato-aire, y en cada una habrá reflexiones y refracciones que dependerán de las propiedades ópticas de cada medio.

El ángulo en el que la luz es refractada se rige por la ley de Snell:

$$\frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_2} = \frac{n_2}{n_1} \quad (1-9)$$

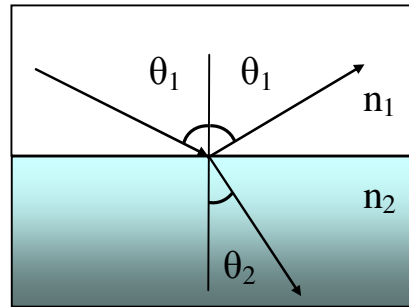


Figura 1-1. Reflexión y refracción de un rayo de luz en una interfase plana.

donde θ_1 es el ángulo que el rayo incidente forma con la normal a la interfase, n_1 es el índice de refracción del primer medio, n_2 es el índice de refracción del segundo medio y θ_2 es el ángulo del rayo refractado que forma con la normal a la interfase. Como el índice de refracción depende de la longitud de onda de la luz (dispersión de la luz) la refracción se produce a distintos ángulos para distintas longitudes de onda. Este fenómeno por ejemplo es responsable de los colores del arco iris y de la separación de la luz en colores observada en un prisma.

El rayo reflejado forma un ángulo con la normal a la interfase igual al formado por el rayo incidente con la normal. La magnitud que expresa la cantidad de luz reflejada en una interfase se llama Reflectancia (R) y se expresa como la relación entre la intensidad de luz reflejada (I_r) y la intensidad de luz incidente (I_0):

$$R = \frac{I_r}{I_0} \quad (1-10)$$

y depende de la polarización de la luz, del ángulo de incidencia y de la relación entre los índices de refracción de los dos medios. Si las irregularidades de la superficie de la interfase son pequeñas comparadas con la longitud de onda de la luz incidente, todos los rayos de luz serán reflejados en el mismo ángulo y por tanto se observará un único haz de luz bien definido. Esto es lo que se llama reflexión especular. Si la superficie de la interfase es rugosa comparada con la longitud de onda de la luz incidente, entonces cada rayo reflejado tendrá una dirección diferente dependiendo de la estructura de las rugosidades de la superficie. El conjunto de todos los rayos reflejados de esta manera da lugar a la reflexión difusa.

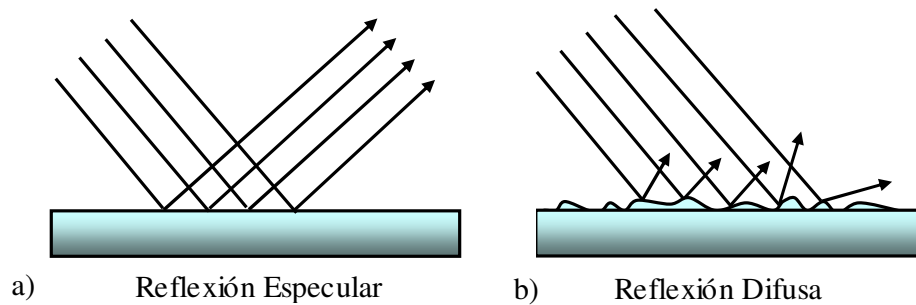


Figura 1-2. a) Reflexión especular, b) Reflexión Difusa.

-Interferencia. La interferencia es un fenómeno que se debe a la naturaleza ondulatoria de la luz y tiene lugar cuando dos ondas de luz coherentes interactúan en el mismo punto dando lugar a una irradiancia resultante que puede verse reforzada o disminuida según el desfase existente entre los dos haces de luz. En un sistema óptico formado por varias capas se darán interferencias entre los haces reflejados en cada interfase y su diferencia de fase dependerá del camino óptico (definido por el espesor e índice de refracción de cada capa) que haya seguido cada haz de luz. En este sentido, se pueden diseñar materiales multicapa con capas de diferente espesor e índice de refracción con el objetivo de obtener interferencias destructivas o constructivas en el material según la aplicación que se requiera. Este fenómeno tiene especial relevancia en recubrimientos antirreflectantes o altamente reflectantes que serán detallados en el próximo apartado.

-Difracción. La difracción se debe a la naturaleza ondulatoria de la luz y se conoce como la tendencia de una onda a desviarse de la propagación rectilínea mientras se propaga a través de un obstáculo u apertura. La difracción proporciona la base de instrumentos de análisis de las propiedades de las fuentes de radiación. Un caso de enorme trascendencia son las redes de difracción, formadas por un conjunto de ranuras estrechas y equiespaciadas entre sí una distancia muy pequeña comparada con la longitud de onda media de la radiación que incide sobre la red. Estas redes de difracción actúan como monocromadores en espectrofotómetros, debido a que descomponen el contenido espectral de una fuente de luz policromática en componentes individuales con un ancho de banda que depende del número de ranuras y de las rendijas de entrada y salida de estos instrumentos ópticos.

-Esparcimiento (*Scattering*). El esparsamiento es el cambio de dirección que sufren los fotones debido a la distribución desordenada de las moléculas (esparsamiento Rayleigh), a inhomogeneidades en el índice de refracción o a la presencia de partículas, burbujas, granos cristalinos o imperfecciones en un material (esparsamiento Tyndall o Mie). Este tipo de esparsamiento es elástico, ya que no hay intercambio de energía con el material y la luz que interacciona con el material no sufre cambio de frecuencia.

Existen algunos casos donde el esparsamiento es inelástico (efecto Raman) en el que una parte pequeña de los fotones esparsados intercambian energía con el material (excitación de niveles vibracionales de las moléculas) y por tanto se produce un cambio en la frecuencia de la luz incidente. Este efecto permite determinar los modos de vibración y fonones de una capa delgada.

Estos fenómenos conocidos de interacción de la luz con la material se utilizan para diseñar y fabricar materiales con diferentes propiedades ópticas y aplicaciones. Pero no sólo el ser humano se sirve del conocimiento de estos fenómenos para idear nuevos materiales, sino que la naturaleza durante los millones de años de su existencia ha ido creando nuevas estructuras, optimizándolas para adaptar los animales y plantas a las nuevas condiciones de entorno y de supervivencia. De hecho en numerosos tipos de pájaros, crustáceos, peces, reptiles e insectos se pueden encontrar estructuras periódicas fotónicas³ que manipulan la luz para obtener efectos ópticos que producen ventajas que aseguran la supervivencia de estos seres vivos. Por ejemplo, los brazos de algunas estrellas de mar que poseen mucha sensibilidad a la luz cuentan con una organización de microestructuras inorgánicas de lentes dobles compuestas de cristales anisotrópicos de calcita, que enfocan la luz hacia los nervios de los receptores ópticos, en el interior de las células que forman los brazos. El diseño de la superficie de cada lente y su orientación minimiza la aberración esférica y la birrefringencia que podría causar la degradación de la función óptica. Estas microlentes permiten generar niveles de sensibilidad a la luz/sombra muy altos que alertan a estos animales de la presencia de depredadores. Otro ejemplo es la fuerte iridiscencia de las alas de algunas mariposas y pájaros que son visibles a grandes distancias

debido a la existencia de estructuras fotónicas multicapa en sus alas que reflejan intensamente longitudes de onda específicas. En ocasiones, estas estructuras fotónicas que se encuentran en la naturaleza y que han sido el resultado de millones de años de evolución, son la inspiración para el diseño y desarrollo de nuevas estructuras y materiales con aplicaciones humanas.

A continuación se detallan algunos recubrimientos y capas delgadas con aplicaciones ópticas de especial relevancia.

1.1.2 Recubrimientos ópticos con aplicaciones de especial interés

1.1.2.1 Los recubrimientos antirreflectantes

Como vimos anteriormente cuando un haz de luz pasa de un medio a otro parte de la luz incidente es reflejada. En un sistema óptico constituido por una gran cantidad de lentes, como por ejemplo un telescopio, su eficiencia se vería reducida drásticamente si no se utilizaran recubrimientos antirreflectantes^{1-2,4-5} que reducen las pérdidas de luz producidas en el paso de la luz por cada lente. Por ejemplo, la reflectancia producida en la interfaz aire-vidrio de un vidrio con un índice de refracción de 1.52 estaría alrededor del 4%, que sería del 8% considerando las dos interfaces (aire-vidrio, vidrio-aire). Principalmente, existen dos tipos de recubrimientos antirreflectantes: los recubrimientos inhomogéneos y los recubrimientos tipo interferencia:

- Los recubrimientos inhomogéneos. Como vimos anteriormente, entre otras cosas, la reflectancia depende de la relación entre los índices de refracción de cada medio. En los recubrimientos inhomogéneos se consigue una suave variación del índice de refracción a través del espesor. La reducción en la reflexión ocurre debido a la reducción gradual en la diferencia de índices de refracción entre los dos medios a través del espesor del recubrimiento.

- Los recubrimientos tipo interferencia se basan en la reducción de la reflexión por la formación de interferencias destructivas entre los dos haces reflejados que se producen en las dos interfases del recubrimiento (aire-recubrimiento y recubrimiento-sustrato). Debido al principio de conservación de la energía, la destrucción de las ondas reflejadas implica que toda la luz será transmitida. Para que tengan lugar estas interferencias destructivas es necesario que el desfase entre los dos haces reflejados sea de 180° que se

consigue con espesores para el recubrimiento de $\lambda/4$ y $3\lambda/4$. El recubrimiento más utilizado es el de $\lambda/4$ de MgF_2 (con $n=1.38$ a 550 nm). Por ejemplo, un recubrimiento de $\lambda/4$ de MgF_2 sobre un sustrato de vidrio con $n=1.52$ (550 nm) reduciría la reflectancia en la intercara aire-vidrio de un 4% a un 1.4%. Sin embargo, debido a que el índice de refracción depende de la longitud de onda (dispersion de la luz), la eficiencia del recubrimiento será máxima a la longitud de onda a la que el recubrimiento fue diseñado e irá perdiendo su eficiencia a medida que nos alejamos de esa longitud de onda. Para ampliar el rango de trabajo a otras longitudes de onda se diseñan recubrimientos multicapa con diferentes índices de refracción y espesores.

1.1.2.2 Los recubrimientos altamente reflectantes o espejos.

Los recubrimientos altamente reflectantes⁶⁻⁸ son sistemas constituidos por capas delgadas dieléctricas donde se alternan capas de alto y bajo índice de refracción. Se basa en el mismo fenómeno de interferencias que en el caso de los recubrimientos antirreflectantes tipo interferencia, pero en este caso la interferencia entre los dos haces reflejados es constructiva, ya que los dos haces tienen la misma fase cuando alcanzan la superficie superior. El diseño del sistema multicapa (con diferentes índices y espesores) permite la obtención de altas reflectancias para el rango de longitudes de onda que se necesita.

Este tipo de recubrimientos son utilizados en la fabricación de espejos fríos y calientes en aplicaciones donde es necesario separar la luz visible de la luz infrarroja como en el caso de sistemas de iluminación, escudos térmicos, recolección de energía solar, aislamiento térmico de ventanas, etc. Estos recubrimientos también se utilizan como espejos en la cavidad de láseres, donde el sistema multicapa se diseña para obtener un máximo de reflectancia en la longitud de onda del láser.

1.1.2.3 Recubrimientos protectores de la radiación UV

La función de los recubrimientos protectores frente al UV⁹⁻¹³ se basa en la absorción selectiva de la radiación UV causante de la degradación de gran cantidad de materiales, especialmente aquellos de naturaleza orgánica. La naturaleza de estos recubrimientos es variada: recubrimientos inorgánicos de TiO_2 o CeO_2 , recubrimientos poliméricos que incorporan moléculas altamente

absorbentes de la radiación UV, recubrimientos híbridos orgánico-inorgánicos combinando matrices inorgánicas con moléculas orgánicas o viceversa. Este tema es parte fundamental del desarrollo de esta tesis doctoral y será abordado con profundidad en el tercer capítulo.

1.1.2.4 Estructuras de band-gap fotónicas

Estas estructuras se basan en la variación periódica de su constante dieléctrica, lo que permite la manipulación de la radiación electromagnética mediante la presencia de band-gap fotónicos¹⁴⁻¹⁶ que impiden la propagación de determinadas frecuencias de luz a través de la estructura. Ejemplos de estas estructuras son los reflectores de Bragg distribuidos que es una estructura de band-gap monodimensional constituida por una pila de capas (típicamente dieléctricas) de alto y bajo índice de refracción, colocadas de manera alterna. En estas estructuras tiene lugar la reflexión de Bragg para un rango determinado de longitudes de onda de la luz que corresponden a la banda prohibida de esa estructura fotónica, ya que la luz en ese rango de longitudes de onda no puede transmitirse a través de la estructura. La reflectividad conseguida con estas estructuras puede ser más alta que en espejos metálicos. En general para la fabricación de estas estructuras se utilizan capas de SiO_2 , TiO_2 y ZrO_2 , debido a las diferencias en sus índices de refracción. Una importante aplicación de estos reflectores de Bragg distribuidos es la fabricación de microcavidades de Fabry-Perot y microcavidades para láseres mediante la incorporación de una película luminiscente entre dos reflectores de Bragg.

1.1.2.5 Recubrimientos ópticos activos.

Estos materiales están basados en la distribución de moléculas o partículas con una actividad óptica específica en una capa delgada o recubrimiento, de manera que éste adquiere unas propiedades ópticas derivadas de la sinergia entre las moléculas ópticamente activas incorporadas y la matriz (el entorno donde se incorporan las moléculas). Las propiedades ópticas de estos recubrimientos, como la absorbancia, transmitancia o reflectancia son controlables mediante la aplicación de un agente externo como

es la temperatura, la intensidad de radiación o un voltaje aplicado. A continuación se detallan algunos ejemplos de recubrimientos ópticos activos:

-Los recubrimientos fotocromáticos¹⁷⁻¹⁸ son aquellos basados en la incorporación de moléculas fotocromáticas cuyo espectro de absorción es modificado por acción de la luz debido a un cambio reversible en su estructura química. Estos recubrimientos tienen gran cantidad de aplicaciones como materiales de transmisión óptica variable (lentes oftálmicas o filtros de cámaras), sistemas holográficos reversibles, almacenamiento de información óptica, sensores de UV, etc

-Los recubrimientos fotoluminiscentes¹⁹ son aquellos basados en la incorporación de moléculas que emiten luz por excitación a niveles energéticos superiores mediante luz y posterior relajación mediante mecanismos radiativos. Dependiendo de las transiciones electrónicas que se produzcan se tienen principalmente dos tipos de fotoluminiscencia: fluorescencia y fosforescencia, con tiempos de vida diferentes. Estos recubrimientos pueden ser utilizados como detectores o fuentes de luz y debido a su banda ancha de emisión también han sido ampliamente utilizados como medio activo para la fabricación de láseres²⁰⁻²² altamente sintonizables.

-Recubrimientos termocrómicos²³. Los recubrimientos termocrómicos incorporan moléculas cuyo espectro de absorción es modificado por acción de la temperatura. La temperatura de transición dependerá de la estructura química de las moléculas incorporadas. Estos recubrimientos son utilizados como sensores de temperatura.

-Recubrimientos gasocrómicos²⁴, basados en la incorporación de moléculas cuyo espectro de absorción es modificado por la presencia de un gas específico. Estos recubrimientos son utilizados para detectar la presencia de moléculas de gas peligroso, como por ejemplo el H₂ que se utiliza en numerosas industrias.

-Recubrimientos electro-ópticos, basados en la incorporación de moléculas que cambian sus propiedades ópticas mediante la aplicación de un voltaje. Entre las moléculas más interesantes se encuentran las moléculas electrocromáticas, que son aquellas que cambian su espectro de absorción de

manera reversible mediante la aplicación de un campo eléctrico y los cristales líquidos.

Una de las aplicaciones de los dispositivos electrocrómicos^{2,25} con más interés es sobre pantallas para sustituir a los cristales líquidos, ya que ofrecen alto contraste e independencia de sus propiedades ópticas con respecto al ángulo de observación. Sin embargo presenta algunos inconvenientes, como una velocidad de conmutación lenta. Otra aplicación de estos dispositivos es su uso para las llamadas ventanas inteligentes para disminuir los gastos de energía de calentamiento y refrigeración en edificios.

Los cristales líquidos son un estado de la materia que comparte características propias de los líquidos y de los cristales. Se trata de un estado de la materia cuyos elementos constituyentes (usualmente moléculas orgánicas) tienen un grado de largo alcance intermedio entre el desorden completo de un líquido y el orden completo de un cristal. Estas moléculas de cristal líquido presentan anisotropía óptica y dieléctrica, esta última siendo responsable de la orientación de las moléculas mediante la aplicación de un campo eléctrico externo. Una de las aplicaciones más interesantes de incorporar cristales líquidos en capas delgadas son los dispositivos que se conocen como PDLCs²⁶ (*Polymer Dispersed Liquid Crystal*) y GDLCs²⁷⁻²⁸ (*Glass Dispersed Liquid Crystal*). En estos dispositivos, las gotas de cristal líquido se encuentran distribuidas en el recubrimiento y producen un fuerte *scattering* de la luz, debido a que las moléculas en cada gota de cristal líquido se encuentran parcialmente alineadas unas respecto a otras. Sin embargo una gota con respecto a otra, presenta un orden diferente lo que produce un fuerte esparcimiento de la luz incidente (estado *off*), dando lugar a un aspecto translúcido. Cuando se aplica un campo eléctrico externo (estado *on*), las moléculas se alinean todas en la misma dirección y el material se vuelve transparente. Algunas de las aplicaciones más importantes de estos dispositivos son pantallas de visualización y pantallas inteligentes en casas y oficinas.

1.1.3 Técnicas de preparación de recubrimientos²

Existe una gran variedad de técnicas posibles de preparación de materiales en capa delgada. A continuación se detallan algunas de estas técnicas de preparación que han sido clasificadas en dos grupos, atendiendo al material de partida: 1) Las basadas en fase vapor y 2) Las que parten de soluciones líquidas que por reacción dan lugar a un precipitado sólido en forma de capa delgada.

1.1.3.1 Técnicas en fase vapor

Las técnicas en fase vapor están basadas en la generación de la forma vaporizada del material a depositar que posteriormente se condensa sobre la superficie del sustrato formando un depósito sólido que es la capa delgada. Según el proceso para producir el material de partida se pueden dividir en técnicas físicas y técnicas químicas. La diferencia fundamental entre estos dos tipos de técnicas es que en las físicas el material a depositar existe previamente en forma sólida, mientras que en las químicas el material a depositar se sintetiza en la fase vapor mediante una reacción química.

1.1.3.1.1 Técnicas físicas

Las técnicas físicas (*Physical Vapor Deposition, PVD*) se basan en la condensación de la forma vaporizada de un material en una superficie. La forma vaporizada del material se consigue mediante calentamiento (evaporación) o mediante bombardeo con partículas energéticas (iones, electrones, fotones). Estas técnicas se usan ampliamente en la tecnología para depositar capas de diversos tipos de materiales, fundamentalmente de carácter metálico, como metales, aleaciones, óxidos metálicos, etc. Según el sistema de evaporación que se utiliza se tienen las siguientes técnicas:

-Evaporación mediante calentamiento resistivo:

En esta técnica se utiliza un filamento incandescente para producir el calor suficiente para evaporar el material, que se deposita posteriormente sobre el sustrato. La evaporación se realiza en vacío para evitar los problemas asociados a la oxidación a altas temperaturas. Es una técnica con indudables

ventajas debido a la sencillez del montaje y el bajo coste de los equipos utilizados.

-Evaporación mediante bombardeo de electrones:

En este caso, el calentamiento del material se produce por el bombardeo de una corriente de electrones de alta energía, generalmente varios KeV, producida por un cañón de electrones. Este cañón de electrones está formado por un filamento incandescente (cátodo) que emite electrones por emisión termoiónica. Los electrones emitidos son acelerados hacia un ánodo polarizado a una tensión muy elevada, donde se encuentra el material a evaporar contenido en un crisol. Los electrones tienen suficiente energía para producir la vaporización del material y el vapor generado se deposita sobre el sustrato. El método de evaporación por bombardeo de electrones es de mayor coste que el de calentamiento resistivo, sin embargo constituye un método de calentamiento muy adecuado para la evaporación de materiales de alto punto de fusión. Permite un mayor control de la temperatura del crisol y por tanto de la velocidad de evaporación del material.

-Plateado iónico (*ion plating*):

Sistema de evaporación basado en la formación de una descarga eléctrica en forma de plasma entre el filamento de evaporación (o cañón de electrones) y el soporte de los sustratos que en este caso es el cátodo, introduciendo en la cámara un gas inerte a presión reducida, generalmente Ar^+ . Debido a la descarga, los iones positivos de Ar^+ son acelerados hacia el cátodo produciendo un bombardeo sobre los sustratos durante la evaporación. Parte de la energía de los iones de Ar^+ es transferida también a los átomos del evaporante, por lo que el efecto global se traduce en un aumento de la energía de llegada de los átomos al sustrato, lo que implica una mayor difusión superficial de los átomos evaporados sobre la superficie de los sustratos, así como una mayor densidad de las capas depositadas. Esta técnica de evaporación ofrece una alta velocidad de evaporación y una alta energía de llegada de los átomos a la superficie del sustrato que da lugar a la producción de capas densas y adherentes.

-Evaporación por arco catódico:

Técnica basada en la descarga por arco entre un electrodo (ánodo) y un blanco (cátodo) del material a evaporar. La alta densidad de corriente que se genera en el cátodo es capaz de fundir y evaporar pequeñas cantidades del material que se va a depositar. En este tipo de evaporación, el material se evapora en forma de iones y no de átomos neutros, lo que implica que se puede controlar la trayectoria del material del recubrimiento hacia el sustrato, así como la energía con la que los iones llegan al sustrato mediante la aplicación de campos eléctricos y magnéticos de intensidad apropiada.

-Proyección térmica (*Thermal spraying*):

En la proyección térmica, el depósito del recubrimiento se realiza a partir de un material (metal, cerámico, polímero, etc, en forma de polvo, alambre o varilla) que es fundido y proyectado en microgotas hacia el sustrato con una alta energía mediante un proceso de activación en un plasma térmico. En esta técnica se realiza un depósito en forma de recubrimiento a partir de un material fundido mediante un proceso de activación por un plasma térmico. Este plasma térmico puede ser generado bien por un proceso de combustión de gases o por descargas en arco. El material fundido se proyecta después en forma de pequeñas gotas sobre la superficie a recubrir utilizando un gas portador a alta presión.

-Deposición mediante pulverización catódica (*Sputtering*):

La técnica de pulverización se basa en el bombardeo intenso de un material con los iones producidos en una descarga eléctrica en forma de plasma. El cátodo de la descarga eléctrica está formado por el material a evaporar y los iones procedentes del plasma son acelerados hacia el cátodo como consecuencia de la caída de potencial asociada a la funda del plasma, produciendo que los átomos de la superficie del material sean arrancados y pasen a la forma de vapor. Pero el bombardeo no sólo produce la emisión de los átomos, sino que también produce la emisión de electrones secundarios que son acelerados hacia el plasma. Una vez en el plasma, estos electrones tienen suficiente energía para producir nuevos iones mediante procesos de ionización en cascada por impacto con los átomos del gas. Es lo que se conoce como descarga automantenida. Los sustratos a recubrir suelen estar

colocados sobre el ánodo, aunque a veces se colocan en un soporte auxiliar frente al cátodo. Algunas de las ventajas de esta técnica es que la deposición se realiza a temperatura baja, alta versatilidad para evaporar materiales de muy diversa naturaleza, buena adherencia de la película depositada, y fácil control de la velocidad de erosión del blanco y por tanto de la velocidad de deposición.

1.1.3.1.2 Técnicas químicas

Las técnicas de deposición química en fase vapor (*Chemical Vapor Deposition, CVD*) se basan en la reacción de uno o varios compuestos en forma de vapor que condensan posteriormente sobre un sustrato en forma de capa delgada. Con objeto de aumentar la velocidad de reacción de los gases es preciso llevar las moléculas a un estado más energético y por tanto más reactivo. Este proceso, denominado activación de los gases, se puede llevar a cabo aportando energía extra a la reacción bien sea mediante temperatura, plasma o por radiación electromagnética.

-CVD activado térmicamente:

La activación de los gases de reacción se produce por calentamiento, generalmente mediante una resistencia externa o por inducción de radiofrecuencia utilizando un sustrato conductor o por radiación de infrarrojo. Las temperaturas de reacción suelen ser elevadas (más altas de 500C).

-CVD activado por plasma:

La activación de los gases de reacción se produce mediante una descarga eléctrica en forma de plasma, debido a la excitación de las especies presentes en el plasma (iones, radicales y moléculas)

-CVD activado por fotones:

La activación de los gases se produce mediante la excitación de las moléculas reactivas por iluminación con fotones de energía elevada (luz UV producida por lámpara de mercurio) o de intensidad elevada (radiación láser)

1.1.3.2 Técnicas en fase líquida

Las técnicas de preparación en fase líquida se basan en la formación o deposición de películas delgadas sobre determinados sustratos a partir de reacciones químicas que se dan en fase líquida. Al contrario de las técnicas de depósito en alto vacío (Técnicas en fase vapor), la deposición química en fase

líquida es un proceso que se realiza a temperatura y presión ambiente. Estas técnicas tienen atractivas cualidades, como la relación efectividad/costo, la simplicidad en la operación y la posibilidad de realizar el depósito sobre sustratos de geometrías complejas. Además, estas técnicas al llevarse a cabo a temperatura ambiente, se pueden utilizar para recubrir materiales sensibles a la temperatura o que pueden sufrir descomposición térmica, como son los materiales de naturaleza orgánica. Entre los métodos de preparación de capas delgadas partiendo de fase líquida más habituales se encuentran aquellos en los que interviene un fenómeno electroquímico, la preparación de recubrimientos poliméricos y el método sol-gel que permite la preparación de óxidos inorgánicos a temperatura ambiente. A continuación se describen brevemente:

-Técnicas basadas en fenómenos electroquímicos:

Entre los procesos de naturaleza electroquímica más importantes se encuentra el proceso de deposición llamado reducción química homogénea (*chemical reduction plating*) que además es la técnica en fase líquida más antigua. Se utilizaba para el plateado de vidrios y plásticos y en la actualidad en la fabricación de espejos. En la reacción interviene la solución de una sal metálica como uno de los reactivos (habitualmente AgNO_3) y un compuesto reductor disuelto en una segunda solución, como por ejemplo la hidracina. Las dos disoluciones se mezclan juntas y se pulverizan sobre la superficie a platear. La reacción de reducción sucede en la superficie y se produce la precipitación de la película de plata que es altamente reflectante.

-Recubrimientos poliméricos:

Estos recubrimientos se preparan habitualmente mediante la deposición de una solución de un monómero sobre un sustrato adecuado. La polimerización del monómero para formar la estructura polimérica tiene lugar bien mediante aplicación de radiación o mediante calor. Ya que es un método de preparación que se realiza utilizando temperaturas suaves permite la incorporación de aditivos orgánicos dentro de la estructura polimérica lo que da lugar a recubrimientos con nuevas funcionalidades.

-Método sol-gel:

El método sol-gel es una técnica de preparación de capas delgadas de óxidos inorgánicos que se basa en la hidrólisis y condensación de compuestos organometálicos en solución. La preparación de los recubrimientos de esta tesis se ha llevado a cabo mediante la técnica sol-gel. A continuación se describe con detalle la técnica y todos los parámetros de la reacción implicados, así como sus principales ventajas y características.

1.2 El proceso sol-gel

El proceso sol-gel²⁹⁻³⁰ permite la preparación de óxidos inorgánicos de alta pureza a temperatura ambiente a través de las reacciones de hidrólisis y condensación de precursores adecuados en disolución, como son los alcóxidos metálicos o las sales organometálicas. Los métodos clásicos de preparación de vidrios se basan en la fusión de óxidos metálicos precursores a altas temperaturas (1500°C), limitando el uso de aditivos en el vidrio únicamente a los que son capaces de soportar estas elevadas temperaturas. En cambio el método sol-gel permite la obtención de vidrio a temperatura ambiente, permitiendo la introducción de cualquier tipo de molécula orgánica en su porosidad y por tanto la preparación de una amplia variedad de composiciones y formulaciones químicas según las necesidades tecnológicas y científicas.

1.2.1 Características y ventajas del proceso sol-gel.

Una de las características más importantes del método sol-gel es su gran versatilidad ya que permite una gran variedad de composiciones y formulaciones químicas que da lugar a materiales de propiedades muy diversas. Además permite diferentes tipos de procesados, no solamente capas delgadas o recubrimientos. A continuación se enumeran algunas de las ventajas más importantes del método sol-gel:

-Permite la producción de vidrios a temperatura ambiente. Es una gran ventaja con respecto a los métodos tradicionales de preparación de vidrios que requieren altas temperaturas (>1500°C).

-Debido a que es un método que se lleva a cabo a temperatura ambiente, permite la introducción de aditivos de naturaleza orgánica, dando

lugar a la preparación de un gran número de materiales híbridos orgánico-inorgánicos con multitud de funcionalidades, y la deposición de recubrimientos sobre sustratos de baja estabilidad térmica.

-Al partir de un estado de disolución, permite la distribución homogénea de los precursores y aditivos.

-Desde el punto de vista fotoquímico y térmico el método sol-gel ofrece mejores prestaciones con respecto a los recubrimientos poliméricos, ya que son materiales de naturaleza inorgánica mucho más estables fotoquímicamente que los recubrimientos de naturaleza polimérica. La degradación fotoquímica de la matriz polimérica puede desencadenar la degradación de los aditivos orgánicos incorporados en su interior disminuyendo su tiempo de vida útil, siendo una desventaja con respecto a los materiales sol-gel.

-El método permite el diseño de las propiedades finales del material, mediante el control de los parámetros de la reacción como la relación molar entre los reactivos, el tipo de disolvente, la naturaleza y concentración de los alcóxidos precursores y de los catalizadores, etcétera.

-Algunas de las propiedades más destacadas de los materiales sol-gel son la homogeneidad química, la estabilidad mecánica, la inactividad química, la calidad óptica, la transparencia y la flexibilidad en la estructura física del material

-El método permite la obtención de una gran variedad de formas de procesado. Estas formas de procesado incluyen la preparación de películas delgadas cuyas propiedades finales pueden modificarse y ajustarse (espesor, porosidad, índice de refracción...), la preparación de piezas monolíticas de tamaños y formas diversas (bulks), partículas de diferentes tamaños, y fibras (Figura 1-3)

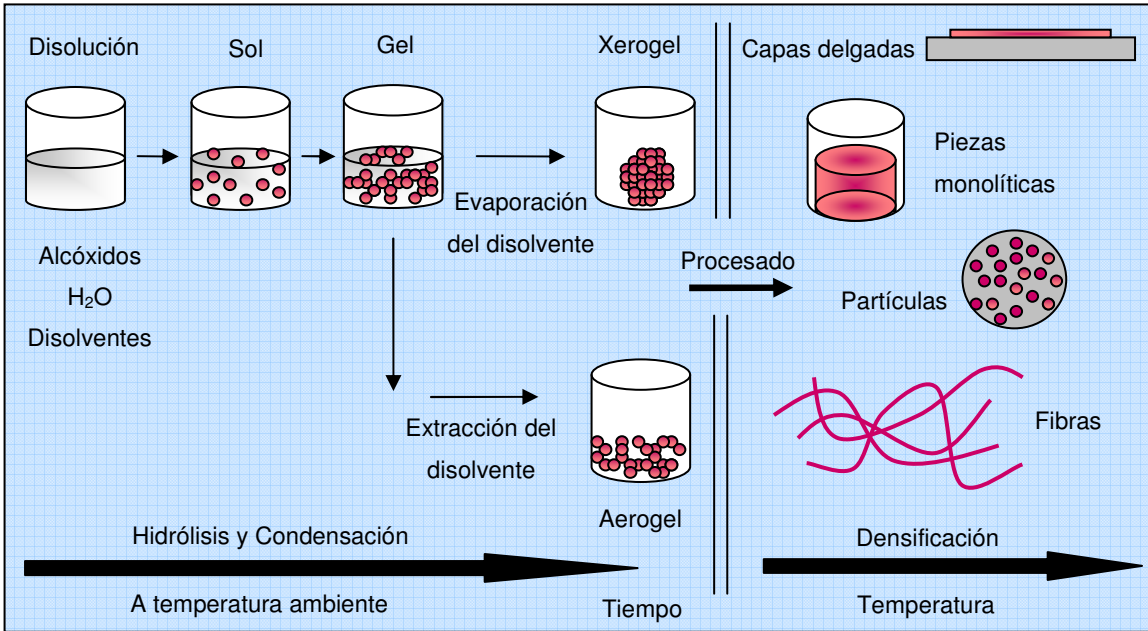


Figura 1-3. Esquema del proceso sol-gel.

1.2.2 Etapas del proceso sol-gel

La denominación sol-gel se debe a los estados inicial y final del proceso. Como estado sol se denomina a la suspensión de partículas coloidales (partículas sólidas con diámetros de 1-100 nm) en una disolución. En una etapa más avanzada del proceso se obtiene un gel, que es una red rígida de cadenas poliméricas de una longitud media mayor que un micrómetro y que están interconectadas a través de poros de dimensiones submicrométricas³⁰.

El proceso comienza con la mezcla de los precursores, generalmente alcóxidos metálicos y H_2O , en una disolución alcohólica dando lugar a reacciones de hidrólisis y condensación de manera simultánea. Los alcóxidos metálicos son compuestos donde una cadena orgánica hidrocarbonada está ligada a un metal a través de un átomo de oxígeno ($M-(OR)_n$). Los más utilizados son aquellos en los cuales el metaloide o metal es el silicio, titanio, zirconio o aluminio. Debido a que en esta tesis doctoral sólo se han utilizado alcóxidos de silicio las reacciones sol-gel se describen únicamente para este caso.

La hidrólisis de las moléculas de alcóxido de silicio conduce a la formación de grupos silanoles ($\equiv\text{Si-OH}$), desprendiéndose el alcohol correspondiente, como puede verse en la Figura 1-4. Estos grupos $\equiv\text{Si-OH}$ pueden condensar entre sí, o bien con grupos alcóxidos todavía no

hidrolizados, formando enlaces tipo siloxano (-Si-O-Si-). El crecimiento de estas unidades siloxano (-Si-O-Si-) lleva a la formación de cadenas poliméricas, que por agregación producen las primeras partículas del denominado *sol*.

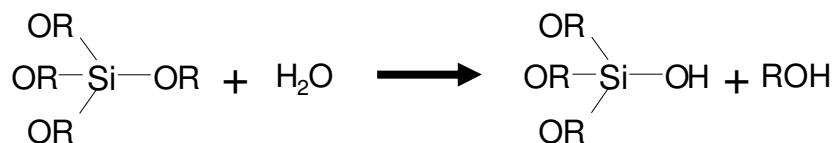


Figura 1-4. Hidrólisis de los grupos alcóxido.

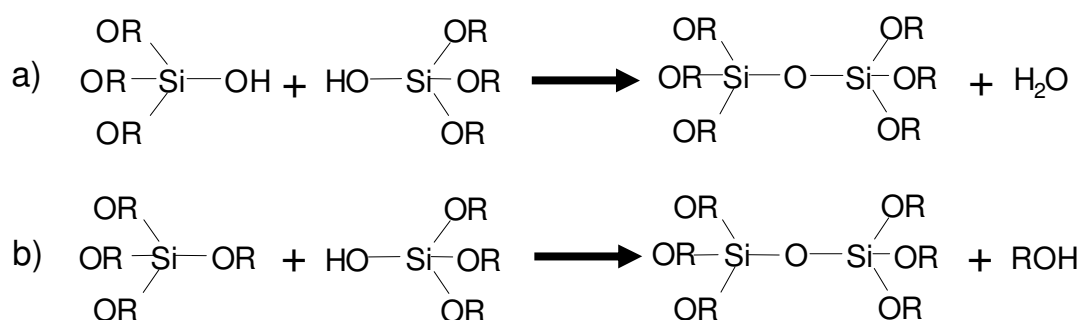


Figura 1-5. a) Condensación entre dos grupos hidróxido con la formación de enlaces $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ y agua. b) Condensación entre un grupo hidróxido y un grupo alcóxido sin hidrolizar con la formación de enlaces $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ y de alcohol.

Es muy difícil separar claramente estas dos etapas de proceso, puesto que la condensación comienza antes de que la hidrólisis se haya completado. Debido a la baja reactividad de los alcóxidos, habitualmente se añade un catalizador ácido o básico para incrementar las constantes de hidrólisis y condensación, como veremos a continuación.

Los parámetros³¹ más importantes que pueden afectar a estas dos reacciones son a) la catálisis de la reacción utilizada, ácida o básica b) el tipo de alcóxido utilizado como precursor, c) las relaciones molares entre los reactivos y d) cantidad y tipo de disolvente.

1.2.2.1 Catálisis ácida y básica.

El tipo de catalizador utilizado, ácido o básico, influye enormemente en las cinéticas de las reacciones de hidrólisis y condensación y por tanto en las propiedades finales del material. Las reacciones de hidrólisis y condensación de los alcóxidos ocurren a través de una sustitución nucleófila bimolecular

(S_N2-Si), que consiste en el ataque de un núcleo rico en electrones sobre un átomo de Si con carga relativa positiva (δ^+).

Bajo condiciones ácidas, la reacción de hidrólisis se inicia mediante la protonación de un grupo alcóxido (-OR) que reduce la densidad electrónica en el átomo de silicio haciéndolo más electrófilo y por tanto más susceptible al ataque nucleófilo del agua. El ataque de la molécula de agua da lugar a un intermedio penta-coordinado (un estado de transición) y mediante el desplazamiento del grupo saliente (el alcohol: R-OH), se forma una molécula con un grupo $\equiv\text{Si-OH}$, como se muestra en la Figura 1-6.

La reacción de hidrólisis en condiciones básicas incluye el ataque nucleófilo al átomo de silicio por el anión hidroxilo (OH^-) para formar un intermedio penta-coordinado cargado negativamente, seguido por el desplazamiento del anión alcóxido (RO^-), lo que da lugar a la formación de una molécula con un grupo silanol (Si-OH), como se muestra en la Figura 1-6.

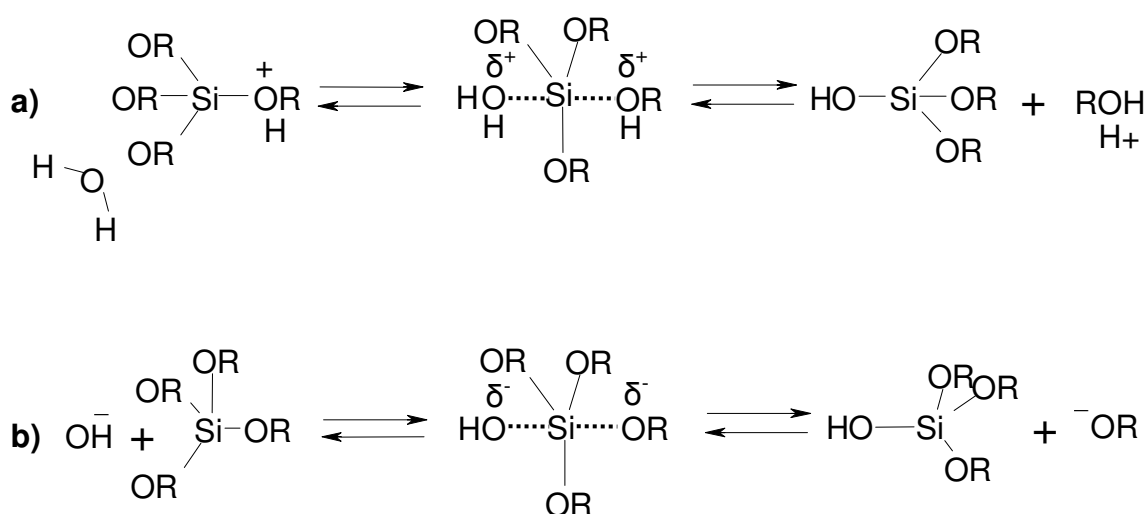


Figura 1-6. Mecanismo de hidrólisis de alcóxidos de silicio. a) Condiciones ácidas; b) Condiciones básicas.

La reacción de condensación en condiciones ácidas, se inicia mediante la protonación de un grupo silanol que reduce la densidad electrónica en el átomo de silicio haciéndolo más electrófilo y por tanto más susceptible al ataque nucleófilo. Los grupos silanoles más fácilmente protonables (silanoles básicos) son aquellos que se encuentra en monómeros (moléculas que todavía no han sufrido reacciones de condensación) o al final de las cadenas

poliméricas, de modo que el crecimiento se produce siguiendo una estructura lineal muy poco ramificada, lo que determina la formación de estructuras bidimensionales que se entrecruzan entre sí dando lugar a un gel tridimensional que se caracteriza por una porosidad baja.

En condiciones básicas, la reacción de condensación está favorecida desde el primer momento ya que las especies hidrolizadas se encuentran como grupos $\equiv\text{Si-O}^-$ (nucleófilos potentes). El gel así formado contiene un gran número de grupos alcóxido sin hidrolizar, con lo que genera estructuras altamente ramificadas que da lugar a la obtención de un material con alta porosidad.

1.2.2.2 Alcóxidos

La cinética de las reacciones de hidrólisis y condensación está determinada por factores estéricos e inductivos.

Cuanto más largas y ramificadas sean las cadenas R del grupo alcóxido (-OR), mayor será el impedimento estérico que presenta este sustituyente para reaccionar, y como consecuencia la velocidad de las reacciones será más lenta.

Con respecto a los efectos inductivos, debido a que los mecanismos de reacción en condiciones ácidas y básicas incluyen la producción de estados de transición con carga positiva y negativa respectivamente, las constantes de hidrólisis y condensación dependerán fuertemente de los efectos inductivos. Por ejemplo, la sustitución de un grupo dador de electrones como el grupo metilo por grupos alcóxidos (menos dadores) incrementa la densidad electrónica del silicio, estabilizando los estados de transición cargados positivamente y por tanto incrementando la constante de hidrólisis en condiciones ácidas. La sustitución de grupos alcóxidos (-OR) por grupos hidróxilo (-OH) que se produce durante la hidrólisis y la sustitución de grupos -OH/-OR por grupos $-\text{O-Si}\equiv$ que se produce durante la condensación, conduce a un progresivo aumento del carácter aceptor de electrones del ligando. De este modo, a lo largo del proceso, los estados de transición cargados positivamente son estabilizados por la presencia de grupos -OR, mientras que los grupos -OH estabilizan los cargados negativamente.

1.2.2.3 Las relaciones molares de los reactivos.

El efecto más directo causado por el aumento de la cantidad de agua en la reacción es la promoción de la etapa de hidrólisis. Con respecto a la reacción de condensación, en condiciones sobreestequiométricas se favorece la que produce agua, mientras que en condiciones subestequiométricas de agua se favorece aquella que produce alcohol. Grandes excesos de agua pueden llegar a desfavorecer la polimerización por efectos de dilución.

1.2.2.4 Cantidad y tipo de disolvente.

En general, el tipo de disolvente utilizado para miscibilizar los reactivos es un alcohol, normalmente del mismo tipo que el desprendido en la reacción de hidrólisis, para evitar reacciones paralelas de transesterificación o reesterificación.

El exceso de disolvente siempre conduce a una disminución de las velocidades de hidrólisis y condensación debido a un efecto de dilución. La cantidad de disolvente utilizado permite además el control del espesor final de la película, ya que soles muy diluidos darán lugar a capas delgadas con espesores pequeños.

1.2.2.5 Técnicas de deposición

Una vez que el sol llega a un cierto grado de hidrólisis y condensación se deposita sobre la superficie del sustrato a recubrir mediante alguna técnica de deposición y se forma una estructura rígida y porosa de cadenas poliméricas llamada *gel*, en forma de capa delgada. A continuación se describen las técnicas de deposición más habituales, que son las técnicas de *spin-coating* (centrifugación) y *dip-coating* (inmersión).

-*Spin-coating*. Esta técnica consiste en la aplicación de la fase líquida sobre la superficie de un sustrato que se encuentra rotando a alta velocidad. El líquido se distribuye radialmente por toda la superficie del sustrato y se forma la capa delgada cuyo espesor final depende de la velocidad angular con que gire el sustrato (es habitual utilizar velocidades entre 2000 y 3000 r.p.m), de la naturaleza del material que se va a depositar (viscosidad, velocidad de secado y tensión superficial) y de la adherencia de la capa con el sustrato. Esta técnica ofrece la posibilidad de utilizar muy pequeñas cantidades de

disolución para la preparación de las capas delgadas y de preparar multicapas de forma muy rápida. Sin embargo está limitada a sustratos con tamaños no superiores a 10cmx10cm y por la posibilidad de encontrar inhomogeneidades en el espesor de la capa.

-*Dip-coating*. Esta técnica consiste en la inmersión del sustrato en un tanque que contiene la fase líquida, y posterior extracción del sustrato a velocidad controlada. El espesor de la capa delgada depende de la velocidad a la que se realice la extracción, de la naturaleza del material que se va a depositar (viscosidad, velocidad de secado, tensión superficial, etc.) y de la adherencia de la capa con el sustrato. Esta técnica ofrece versatilidad con respecto al tipo y tamaño de sustrato que se puede recubrir, pero se requieren grandes cantidades de fase líquida para realizar la deposición y no es una buena técnica para hacer multicapas.

Finalmente, tras la deposición se realizan tratamientos de secado que aumentan la rigidez y la conectividad de la estructura de los recubrimientos y eliminan el disolvente y el agua remanente.

1.2.3 Materiales híbridos orgánico-inorgánicos sol-gel.

La incorporación de moléculas orgánicas en materiales inorgánicos data de 1984, cuando Avnir y colaboradores incorporaron la rodamina 6G en una matriz de sílice preparada vía sol-gel³². En 1985, Wilkes³³ y colaboradores prepararon materiales híbridos orgánicos-inorgánicos utilizando mezclas de tetraetoxisilano y polidimetilsiloxano y los llamaron CERAMERS. Schmidt³⁴ también llevó a cabo la preparación de este tipo de materiales a los que nombró ORMOSILS.

Se ha establecido una clasificación general donde se diferencian dos tipos de materiales híbridos. El primer grupo corresponde a sistemas híbridos en los cuales moléculas orgánicas como colorantes o monómeros orgánicos como el metilmetacrilato³⁵⁻³⁶ son ocluidos en los poros de la matriz inorgánica. La interacción entre estas moléculas orgánicas y la superficie de la matriz se produce a través de enlaces débiles de tipo Van der Waals, puentes de hidrógeno o interacciones iónicas (material híbrido orgánico-inorgánico tipo I)³⁷⁻⁴³. En un segundo grupo de materiales híbridos se pueden incluir aquellos donde un resto orgánico está enlazado a la superficie inorgánica de

manera covalente (material híbrido orgánico-inorgánico tipo II)⁴⁴⁻⁵¹. Este tipo de materiales se preparan a partir de precursores de silicio monosustituídos/disustituídos ($R'_x\text{-Si}(\text{OR})_{4-x}$) donde los grupos orgánicos R' no hidrolizables permanecen unidos al silicio en la matriz finalmente obtenida. Es muy frecuente la combinación de estos dos tipos de materiales, preparando matrices híbridas orgánica-inorgánicas a partir de alcóxidos de silicio modificados orgánicamente, en los cuales se embeben moléculas orgánicas (material híbrido orgánico-inorgánico tipo I-tipo II)⁵²⁻⁶⁷. En la figura puede verse un esquema de estos tipos de materiales.

La utilización de un material híbrido tiene importantes ventajas. Por ejemplo, la utilización de alcóxidos de silicio modificados orgánicamente permite reducir la interacción de las moléculas embebidas con la superficie ácida del óxido inorgánico, lo que permite preservar su estabilidad química. También, mediante el uso de diferentes tipos de alcóxidos podemos controlar la polaridad de la superficie de los poros donde las moléculas están localizadas, permitiendo el control de las propiedades de las moléculas orgánicas (como por ejemplo su espectro de absorción). Otra ventaja de la utilización de alcóxidos modificados orgánicamente es que permite la posibilidad de introducir grandes cantidades de moléculas orgánicas en su estructura debido a la mayor porosidad respecto a matrices inorgánicas y al carácter orgánico de la superficie de los poros que incrementa notablemente su afinidad con las moléculas dopantes.

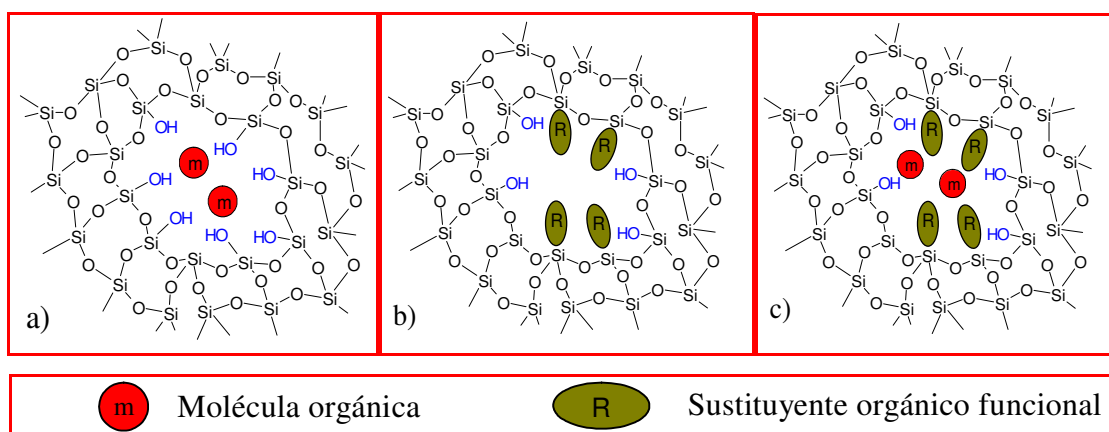


Figura 1-7. Representación esquemática de los diferentes tipos de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos: a) Híbrido tipo I; b) Híbrido tipo II; c) Híbrido tipo I-tipo II.

1.3 Objetivos de la investigación

El objetivo principal de esta investigación es la preparación de películas protectoras de UV mediante la incorporación de moléculas derivadas de la benzofenona altamente absorbentes de UV y altamente fotoestables frente a la radiación UV en matrices sol-gel.

Se busca validar su uso en diferentes tipos de materiales y con especial énfasis en aquéllos con aplicaciones en el mundo de la óptica y en el sector aeroespacial

El desarrollo de estos recubrimientos protectores de UV requiere la consecución de los siguientes objetivos concretos:

a) Preparación de recubrimientos protectores de UV altamente eficientes mediante la incorporación de grandes cantidades de moléculas absorbentes de UV en matrices sol-gel híbridas orgánica-inorgánicas. Para ello se seleccionarán diferentes tipos de moléculas altamente absorbentes de UV con mecanismos de disipación de la energía que las hacen muy fotoestables frente a la radiación UV, y se estudiarán estas moléculas en diferentes tipos de matrices sol-gel.

b) Estudio de los parámetros que afectan principalmente a la efectividad de los recubrimientos protectores de UV en función de los parámetros de preparación de las matrices sol-gel. Se llevará a cabo la caracterización físico-química de los recubrimientos, utilizando diferentes técnicas, como cinéticas de fotodegradación y de desorción de las moléculas, espectroscopía de resonancia ^{29}Si -RMN, medida del espesor mediante perfilómetro, espectros de absorción y fotografías SEM.

c) Demostración de la eficiencia de protección de los recubrimientos absorbentes de UV sobre materiales fotosensibles. Para ello se prepararán diferentes recubrimientos con conocidas aplicaciones ópticas cuyos componentes activos son moléculas de colorantes fluorescentes fotosensibles a la radiación UV.

d) Evaluación de la aplicación de los recubrimientos protectores de UV y recubrimientos dopados con colorantes orgánicos con aplicaciones ópticas en el sector aeroespacial mediante la caracterización de las tasas de desgasificación de las moléculas incorporadas y las propiedades ópticas de los

recubrimientos (n , k y espesor) en condiciones de ambiente espacial de termo-vacío, utilizando la técnica de elipsometría espectroscópica de ángulo variable.

Bibliografía

- ¹ E. Hecht, *Optica*, 3ª ed. (Addison Wesley Iberoamericana, Madrid, 2000)
- ² J. M. Albella, *Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones*. (Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2003)
- ³ P. Vukusic and J. R. Sambles., *Nature* 2003, **424**, 852.
- ⁴ M. Langlet, M. Burgos, C. Coutier, C. Jimenez, C. Morant, M. Manso., *J. Sol-gel Sci. Tech.* 2001, **22**, 139.
- ⁵ C. Battaglin, F. Caccavale, A. Menelle, M. Montecchi, E. Nichelatti, F. Nicoletti and P. Polato, *Thin solid films*. 1999, **351**, 176.
- ⁶ Q. Y. Zhang, J. Shen, J. Wang, G.M. Wu, L.Y. Chen. *Int. J. Inorg. Mater.*, 2000, **2**, 319.
- ⁷ L. P. Liang, L. Zhang, Y. Xu, B. Zhang, D. Wu, Y. H. Sun, X. D. Jiang, X. F. Wei, Z. H. Li and Z. H. Wu, *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**, 6175.
- ⁸ M. Roger, C. Rickers, R. Uhlig, F. Neumann, C. Polenzky, *Proceedings of the energy sustainability conference*, 2007, 945-955.
- ⁹ T. Morimoto, H. Tomonaga and A. Mitami, *Thin Solid Films*, 1999, **351**, 61.
- ¹⁰ D. Kundu and R. Mukherjee. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2003, **22**, 1647.
- ¹¹ P. G. Parejo, M. Zayat and D. Levy, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 2165.
- ¹² M. Zayat, P. G. Parejo and D. Levy, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1270.
- ¹³ H. Cui, M. Zayat, P. G. Parejo and D. Levy, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 65.
- ¹⁴ R. M. Almeida, S. Portal, *Current Opinion in Solid State and Mat. Sci.* 2003, **7**, 151.
- ¹⁵ Y. Xu, G. J. Schneider, E. D. Wetzel and D. W. Prather, *J. Microlithography, microfabrication and microsystems*, 2004, **3**, 168.
- ¹⁶ R. M. Almeida, M. C. Goncalves, S. Portal, *J. Non-Cryst-Solids*, 2004, **345**, 562.
- ¹⁷ R. Pardo, M. Zayat and D. Levy, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 703.
- ¹⁸ R. Pardo, M. Zayat and D. Levy, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 1734.
- ¹⁹ D. Avnir, V. R. Kaufman and R. Reisfeld, *J. Non-Cryst- Solids*, 1985, **74**, 395.
- ²⁰ T. Suratwala, K. Davidson, Z. Gardlund and D. R. Uhlmann. SPIE Vol. 2986
- ²¹ E. Yariv, S. Schultheiss, T. Saraidarov, R. Reisfeld, *Opt. Mater.*, 2001, **16**, 29.
- ²² D. Avnir, D. Levy and R. Reisfeld., *J. Phys. Chem.* 1984, **88**, 5956.
- ²³ M. C. Burt, B. C. Dave, *Sensors and Actuators B*. 2005, **107**, 552.
- ²⁴ M.Zayat, R. Reisfeld, H. Minti, B. Orel and F. Svegl. *J. Sol-gel Sci. Tech.*, 1998, **11**, 161.
- ²⁵ L. Melo, C. O. Avellaneda, R. Caram, E. Sichieri and A. Pawlicka., *Mater. Res.*, 2002, **5**, 43.
- ²⁶ L. Vicari, *Optical Applications of liquid Crystals*, (Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 2003)
- ²⁷ D. Levy, J. M. S. Pena, C. J. Serna, J. M. Oton and L. Esquivias, *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, **646**, 147.
- ²⁸ M. Zayat and D. Levy. *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 3769.

- ²⁹ C. J. Brinker and G. W. Sherer, *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, Academic Press, San Diego, (1990).
- ³⁰ L. L. Hench and J. K. West, *Chem. Rev.*, 1990, **90**, 33.
- ³¹ C. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Sol.*, 1988, **100**, 31.
- ³² D. Avnir, D. Levy, R. Reisfeld, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, 5956.
- ³³ G. L. Wilkes, B. Orler and H. H. Huang, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*, 1984, **26**, 30.
- ³⁴ H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids.*, 1985, **73**, 681.
- ³⁵ P. Judeinstein and C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, 1996, **6**, 511.
- ³⁶ M. Zayat and D. Levy, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 727.
- ³⁷ B. Dunn and J. I. Zink, *Chem. Mater.* 1997, **9**, 2280.
- ³⁸ D. Levy and D. Avnir, *J. Phys. Chem.*, 1998, **12**, 4734.
- ³⁹ T. Suratwala, Z. Gardlund, K. Davidson, D. R. Uhlmann, S. Bonilla and N. Peyghambarian, *J. Sol-gel Sci. Tech*, 1997, **8**, 973.
- ⁴⁰ T. Suratwala, Z. Gardlund, K. Davidson and D. R. Uhlmann, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 190.
- ⁴¹ M. Ocaña, D. Levy and C. J. Serna, *J. Non-Cryst Sol.*, 1992, **147**, 621.
- ⁴² D. Levy, M. Ocaña and C. J. Serna, *J. Sol-gel Sci. Tech.*, 1994, **2**, 761.
- ⁴³ F. Del Monte and D. Levy, SPIE Vol. 2288 Sol-gel Optics III (1994).
- ⁴⁴ D. L. Ou and A. B. Seddon, *J. Sol-gel Sci. Tech.*, 1997, **8**, 139.
- ⁴⁵ C. R. Silva and C. Airoidi, *J. Col. Interf. Sci.*, 1997, **195**, 381.
- ⁴⁶ M. Gnyba, M. Keränen, M. Kozanecki, B. B. Kosmowski, *Mater. Sci-Pol*, 2005, **23**, 29.
- ⁴⁷ G. Brusatin, P. Innocenzi, M. Guglielmi, F. Babonneau, *J. Sol-gel Sci. Tech*, 2003, **26**, 303
- ⁴⁸ B. J. Jeon, H. J. Hah and S. M. Koo, *J. Ceram. Proc. Res.*, 2002, **3**, 216.
- ⁴⁹ G. R. Atkins, R. M. Krolikowska and A. Samoc, *J. Non-Crys Sol.*, 2000, **265**, 210.
- ⁵⁰ M. Park, S. Komarneni and J. Choi, *J. Mat. Sci.*, 1998, **33**, 3817.
- ⁵¹ D. L. Ou and A. B. Seddon, *J. Sol-gel Sci. Tech*, 1997, **8**, 139.
- ⁵² C. Rottman, G. Grader, Y. De Hazan and D. Avnir, *Langmuir*, 1996, **12**, 5505.
- ⁵³ E. M. Moreno and D. Levy, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 2334.
- ⁵⁴ P. Innocenzi, T. Kidchob, T. Yoko, *J. Sol-gel Sci. Tech*, 2005, **35**, 225.
- ⁵⁵ R. Reisfeld, *J. Fluores.*, 2002, **12**, 317.
- ⁵⁶ M. Zayat, R. Pardo and D. Levy, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 2899.
- ⁵⁷ M. Zayat and D. Levy, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 727.
- ⁵⁸ M. Uo, M. Yamana, K. Soga, H. Inoue and A. Makishima, SPIE Vol. 3136.
- ⁵⁹ D. J. Macquarrie, S. J. Tavener, G. W. Gray, P. A. Heath, J. S. Rafelt, S. I. Saulzet, J. J. E. Hardy, J. H. Clark, P. Sutra, D. Brunel, F. Renzo and F. Fajula, *New J. Chem.*, 1999, **23**, 725.
- ⁶⁰ A. Lobnik, O. S. Wolfbeis, *J. Sol-gel Sci. Tech.*, 2001, **20**, 303.
- ⁶¹ F. Del Monte, G. Ramos, T. Beleguer and D. Levy, SPIE, *Organic Photorefractive and Photosensitive Materials for Holographic Applications*, 2002, **4802**, 51.

- ⁶² C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville and M. Popall, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 3559.
- ⁶³ A. M. Bardo, M. M. Collison, D. A. Higgins, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 2713.
- ⁶⁴ A. M. Bardo, M. M. Collison, D. A. Higgins, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 2713.
- ⁶⁵ P. Proposito, M. Casalboni, F. De Matteis, A. Quatela, M. Glasbeek, E. Van Veldhoven and H. Zhang, *J. Sol.Gel Sci. Tech.*, 2003, **26**, 909.
- ⁶⁶ C. W. Kim, S. W. Oh, Y. H. Kim, H. G. Cha and Y. S. Kang, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 1140.
- ⁶⁷ A. Klukowska, U. Posset, G. Schottner, A. Jankowska-Frydel, V. Malatesta, *Mater Sci-Pol*, 2004, **22**, 187.

Capítulo 2

Técnicas y métodos experimentales

2 Técnicas y métodos experimentales

2.1 Preparación de los recubrimientos híbridos orgánicos-inorgánicos.

2.1.1 Materiales de partida

En este trabajo de investigación se han preparado recubrimientos sol-gel tipo híbrido orgánico-inorgánico a partir de dos tipos de alcóxidos de silicio: tetraetoxisilano (TEOS) y R-trietoxisilano (R-TES) donde R es un sustituyente orgánico funcional que puede ser: etil (Et), propil (Pr), isobutil (iBu), glicidoxi-propil (Glymo), fenil (Ph) y pentafluorofenil (pFPh). Las estructuras de estos compuestos químicos se muestran en la Figura 2-1.

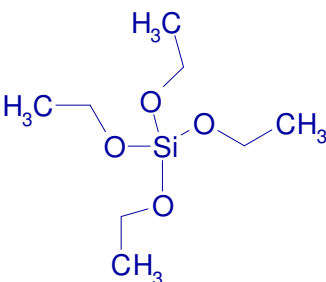
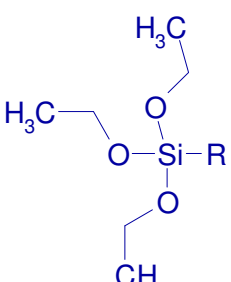

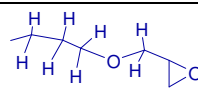
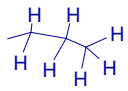
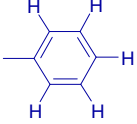
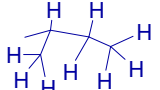
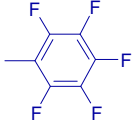
TEOS	RTES	
		Sustituyente orgánico (R)
		Et 
		Glymo 
		Pr 
		Ph 
		iBu 
		pFPh 

Figura 2-1. Estructura de los alcóxidos utilizados y los grupos R.

En la porosidad de estos recubrimientos se incorporaron dos tipos de moléculas orgánicas:

- Moléculas absorbentes de UV derivadas de la molécula de benzofenona (Figura 2-2) para la preparación de los recubrimientos protectores contra la radiación UV.

- Colorantes de la familia de la rodamina con diferentes espectros de absorción y emisión, cuyas estructuras químicas se muestran en la Figura 2-3 para la preparación de las películas fluorescentes con aplicaciones ópticas.

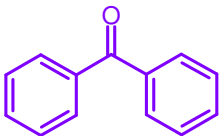
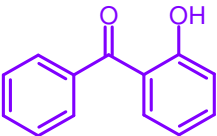
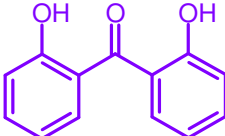
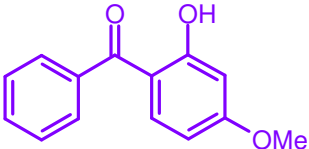
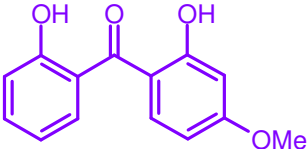
Benzofenona (AUV-1)	2-hidroxibenzofenona (AUV-2)	2,2'-dihidroxibenzofenona (AUV-3)
		
2-hidroxi, 4-metoxibenzofenona (AUV-4)	2, 2'-dihidroxi, 4-metoxibenzofenona (AUV-5)	
		

Figura 2-2. Estructura química de las moléculas absorbentes de UV (AUV).

La preparación de los recubrimientos se llevó a cabo a partir de mezclas de TEOS, RTES, las moléculas orgánicas y H₂O en diferentes relaciones molares. La relación molar entre los grupos hidrolizables en el sol y el agua se mantuvo constante a 1:0.5. Las reacciones fueron catalizadas en condiciones ácidas, utilizando HNO₃ en una relación molar H⁺/Si de 0.085. Para la incorporación de las moléculas AUV en el sol inicial se preparó una disolución de 0.5 moles/l en etanol y se añadió en diferentes proporciones para obtener películas con diferentes relaciones molares AUV/Si. Para la incorporación de las moléculas de colorante en el sol inicial se prepararon disoluciones en etanol con diferentes concentraciones de acuerdo a su solubilidad: 2.5 mg/ml para la rodamina 101 y 5 mg/ml para la rodamina 6G. La composición química de las películas será detallada en cada capítulo.

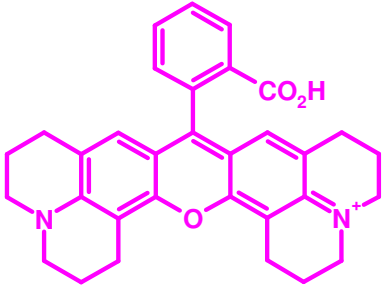
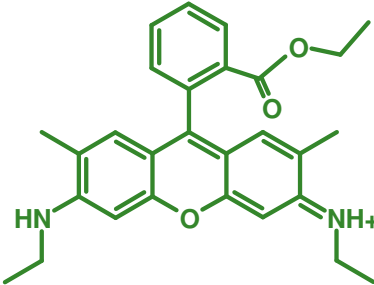
Rodamina 101	Rodamina 6G
	

Figura 2-3. Estructura química de los colorantes orgánicos fluorescentes utilizados para la preparación de las películas.

2.1.2 Metodología

El sol inicial constituido por la mezcla de los alcóxidos, el agua y el catalizador se deja hidrolizar durante 24 horas a una temperatura de 20°C. Para mantener constante esta temperatura se utilizó un baño termostático conectado por dos tubos (uno de entrada y otro de salida) a un vaso de vidrio que posee dos caras entre las que existe una cavidad por donde circula el agua que es controlada térmicamente. En el interior del vaso de vidrio se colocan los viales que contienen los soles que se van a hidrolizar (Figura 2-4). El vaso se encuentra colocado encima de un agitador magnético para permitir la agitación de las muestras durante el proceso de hidrólisis.



Figura 2-4. Dispositivo utilizado para mantener constante la temperatura de hidrólisis

Transcurrido el tiempo de hidrólisis se añaden las moléculas absorbentes de UV o las moléculas fluorescentes al sol, y se toma un volumen aproximado de 0.1 ml de este sol, el cual se deposita sobre un sustrato de vidrio de 76x25 mm mediante el método de centrifugación (spin-coating)⁶⁸ a 2000 r.p.m. El sol se distribuye radialmente a través de la superficie del sustrato y la evaporación de los disolventes acelera el proceso de gelificación dando lugar a una estructura rígida en forma de película delgada, quedando las moléculas dispersas de manera homogénea dentro de la porosidad de la película, como puede verse en la Figura 2-5. Las reacciones de hidrólisis y condensación no se detienen tras la formación de la película, sino que continúan en el tiempo conduciendo a un aumento progresivo de su rigidez y

conectividad. Un proceso de secado posterior acelera estos procesos y conduce a películas con mayor grado de rigidez y conectividad.

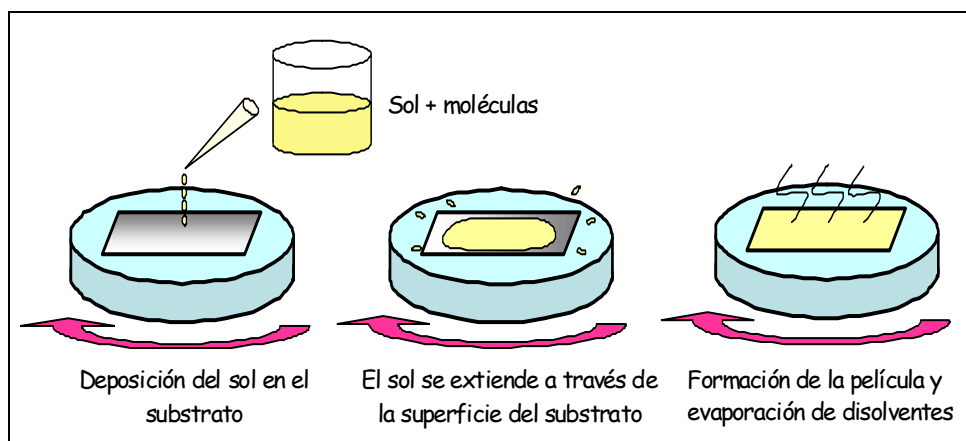


Figura 2-5. Esquema de la deposición de las muestras por el método Spin-Coating.

El proceso de secado para el caso de las películas absorbentes de UV consistió en mantener las muestras durante 48 horas a temperatura ambiente y posteriormente a 50°C en durante 2 horas. Las películas con colorantes orgánicos fluorescentes se secaron dos días a temperatura ambiente, y posteriormente 24h a 100°C. En algunos casos se llevó a cabo la preparación de sistemas multicapas de dos y tres capas mediante la misma metodología y con tratamientos de secado entre la deposición de una capa y la siguiente.

Un esquema de la metodología de preparación de las películas se muestra en la Figura 2-6.

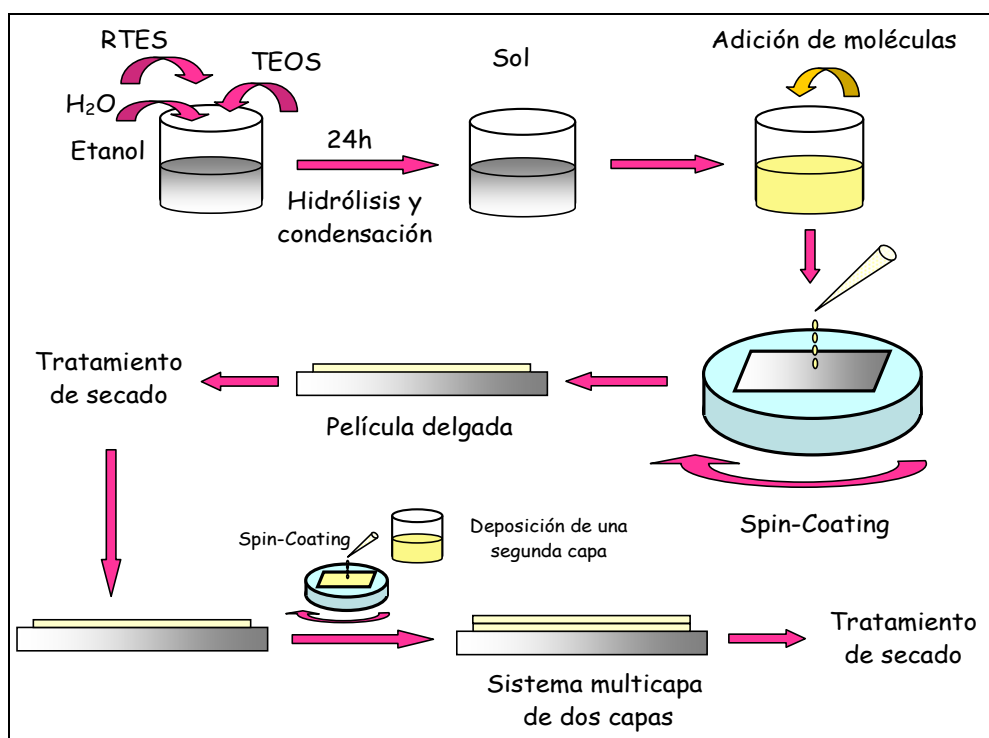


Figura 2-6. Esquema del proceso de preparación de las películas

2.2 Caracterización de los materiales

Para la caracterización de las películas absorbentes de UV y las películas fluorescentes que se han preparado en esta investigación se utilizaron las técnicas que se describen a continuación:

2.2.1 Medida del espesor de las películas

El espesor de las películas preparadas se midió con un rugosímetro modelo SV-3000H4. El equipo consta de una punta de diamante que recorre la superficie de la muestra y mediante el método de detección de la inducción diferencial permite medir las irregularidades y escalones de la superficie. Los datos son analizados mediante el software Surfpak SV. La fuerza de medición del aparato es de 0.75 mN. El equipo permite ajustar la velocidad de medida entre 0.02 mm/s y 2.0 mm/s y el rango de medida a 8 μm , 80 μm o 800 μm . Las medidas se realizaron a una velocidad comprendida entre 0.1 mm/s y 0.5 mm/s y debido a que el espesor de las películas obtenidas se encuentra entre 0.8 y 2 μm , se escogió 8 μm como rango de medida. Para el rango de medida escogido, la linealidad del recorrido es 0.062 μm y la resolución del aparato en el eje z es de 0.0001 μm .



Figura 2-7. Rugosímetro modelo SV-3000H4.

2.2.2 Espectroscopía de transmisión y reflexión UV-Vis

Las medidas de transmisión y reflexión UV-Vis de las muestras se hicieron en diferentes instrumentos, dependiendo de la aplicación:

-Espectrofotómetro *Varian Cary 50 Bio UV-Visible*. El rango espectral del aparato es de 190-1100 nm. La velocidad de barrido puede controlarse entre 0.01 nm/min y 24000 nm/min. La resolución del equipo es de ≤ 1.5 nm y la precisión es de ± 0.5 a 541.94 nm. El equipo está conectado a un ordenador con un software (Cary WinUV) que permite controlar y procesar los datos.

-Espectrorradiómetro *Instruments Systems 320 Optical Spectrum Analyzer*. El rango espectral del aparato es de 190-1050 nm. La velocidad de barrido puede controlarse entre 10 ms/nm y 100 ms/nm. La resolución espectral del equipo se puede controlar desde 0.2 nm hasta 10 nm. La precisión de la medida es de ± 0.1 nm. El equipo está conectado a un ordenador con un software (SpecWin) que permite controlar y procesar los datos. En este equipo se realizaron medidas en transmisión para las películas depositadas sobre portas de vidrio. También se llevaron a cabo medidas de reflexión para determinar el color de muestras no transparentes. Para ello, se utilizó una esfera integradora que consiste en un componente óptico recubierto en su interior por un material altamente reflectante (de color blanco) que permite la distribución uniforme de la luz debido a las múltiples reflexiones difusas que sufre la luz en su interior. Para las medidas en reflexión se utilizó una referencia, que consiste en una muestra altamente reflectante. Las

medidas se hicieron colocando la muestra en un ángulo de 8° para excluir la reflectancia especular y permitir la distribución homogénea de la luz

-Espectrómetro *Ocean Optics HR 2000+*. El rango espectral del aparato es de 200-1100 nm. La resolución espectral del equipo se puede controlar desde 0.035 a 6.8 nm. El equipo está conectado a un ordenador y mediante una rutina implementada por Labview se toman los espectros de absorción.

2.2.3 Medidas de las cinéticas de fotodegradación.

Las medidas de fotodegradación se realizaron en dos tipos de montajes. Uno se preparó en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) y otro en el Laboratorio de Instrumentación Espacial (LINES) del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA)

En el montaje de irradiación del ICMM (Figura 2-8) se utilizó una lámpara de Xe-Hg de 200 W de alta presión y de arco corto, libre de ozono. Para eliminar el exceso de radiación IR y evitar así el calentamiento de las muestras se incorporó un filtro de IR consistente en una cubeta de 10 cm de largo llena de agua destilada. La refrigeración del agua se llevó a cabo utilizando una pieza metálica rodeando a la cubeta de agua y en contacto con un tubo metálico por donde circula agua a 4°C . Para el control de temperatura de las muestras analizadas, se utilizó un dispositivo formado por dos módulos de calentamiento/enfriamiento Peltier unidos a disipadores. Las muestras se fijaron a una placa de aluminio y mediante una fuente se aplicaba el voltaje correspondiente para conseguir la temperatura deseada. Al estabilizarse la temperatura se tomaba la medida. Los espectros de absorción y reflexión de las muestras se midieron con el espectroradiómetro *Instruments Systems 320 Optical Spectrum Analyzer*, utilizando la lámpara de Tungsteno (lámpara de luz blanca) para tomar los espectros de absorción o reflexión, y utilizando la esfera integradora. Para tomar los espectros, se utilizó un obturador para cerrar el paso de luz UV y no interferir en la medida. En este montaje se utilizaron dos potencias de irradiación dependiendo de la fotosensibilidad de la muestra. Para muestras muy fotosensibles se utilizaron potencias de irradiación de 8 W/m^2 en el UVA y 4 W/m^2 en el UV-B. Para las películas absorbentes de ultravioleta que presentan muy alta fotoestabilidad se utilizaron unas irradiancias de 80 W/m^2 en el rango de UV-A más 40 W/m^2 en el UV-B.

Para calcular las potencias de irradiación con las que se irradiaron las muestras se utilizó un filtro interferencial a 365nm. Primero, se midieron los espectros de emisión de la lámpara, y de la lámpara después de atravesar el filtro con el espectroradiómetro *Instruments Systems 320 Optical Spectrum Analyzer*. A continuación se midió la potencia de irradiación de la lámpara filtrada a través del filtro interferencial con un fotodetector de Newport 2936C, ajustando la longitud de onda de medida a 365nm. La potencia de irradiación medida corresponde a la integral debajo de la curva del espectro de emisión de la lámpara después de atravesar el filtro a 365nm. A través de la relación entre la integral del espectro de emisión de la lámpara y del espectro de emisión de la lámpara filtrada a 365nm se obtiene la potencia de irradiación para todo el espectro de longitudes de onda, incluyendo el UV. El error de las medidas de la potencia de irradiación es del 5%.

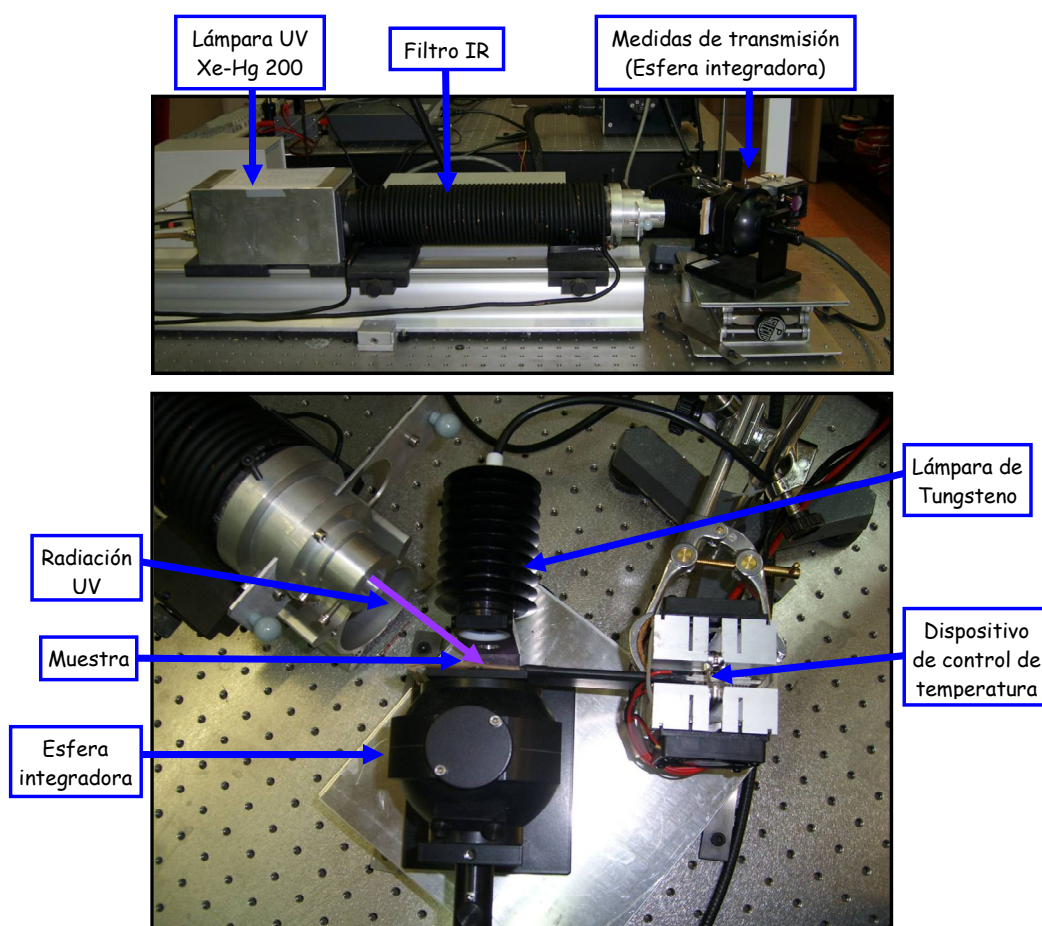


Figura 2-8. Montaje para realizar las medidas de irradiación de las muestras con radiación UV con lámpara de Xe-Hg (200 W) (ICMM-CSIC).

Una comparación entre la irradiancia espectral de la lámpara de Xe-Hg con la que se irradiaron las muestras (80 W/m^2 en el rango de UV-A y 40 W/m^2 en el UV-B) y la irradiancia espectral del sol justo antes de atravesar la atmósfera terrestre y una vez atravesada la atmósfera se muestra en la Figura 2-9. Para la comparación se han utilizado los espectros de referencia ASTM E-490 (AM0: Air Mass Zero) y ASTM G-173 (AM1.5G). ASTM E-490 corresponde al espectro del sol justo antes de atravesar la atmósfera con una potencia integrada total de 1366.1 W/m^2 , que equivale a la constante solar. El espectro de referencia ASTM G-173 (AM1.5G) corresponde a la irradiancia en la superficie terrestre en un zenith solar de 48.2° , y con una irradiancia total integrada de 1000 W/m^2 .

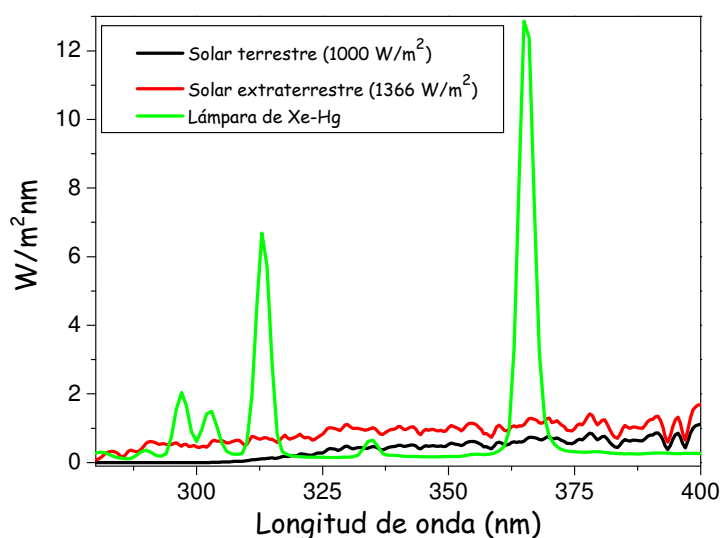


Figura 2-9. Estimación de la irradiancia espectral de la lámpara de Xe-Hg con la que se irradian las muestras comparadas con la irradiancia espectral del sol antes y después de atravesar la atmósfera terrestre.

En el montaje de irradiación del INTA (Figura 2-10) se utilizó una lámpara de alta presión y arco corto de xenon de 500 W . Para evitar el calentamiento de las muestras se acopló un filtro de IR que consistió en una cubeta de agua destilada refrigerada por un baño termostático. La temperatura de las muestras durante las medidas se mantuvo en el rango entre $22\text{-}24^\circ\text{C}$. Los espectros de absorción se tomaron utilizando el espectrómetro Ocean Optics HR 2000+. En este caso, para la toma de los espectros de absorción de las películas se utilizó la misma lámpara de Xe que se utilizó para la irradiación. Se implementó una rutina en el programa de Labview para que el

espectrómetro tomara medidas cada cinco minutos. La muestra y la referencia (porta de vidrio) se colocaron en un soporte unido a un motor, también controlado por Labview, que rota para medir la referencia y a continuación vuelve a rotar para tomar el espectro de absorción de la muestras. En este caso, se utilizó una potencia de irradiación de 37 W/m^2 en el UV-A (315-400 nm) + 10 W/m^2 en el UV-B (280-315 nm) y 7 W/m^2 en el UV-C (250-280 nm) para el estudio de degradación de las muestras fotosensibles y una potencia de irradiación de 220 W/m^2 en el UV-A + 62 W/m^2 en el UV-B + 40 W/m^2 en el UV-C, para el caso de las películas absorbentes de ultravioleta altamente fotoestables. Esta potencia de irradiación se midió utilizando tres tipos diferentes de radiómetros calibrados para el rango de UV-A: UV-3701-4, con una resolución de 0.0001 W/m^2 , el rango de UV-B: UV-3702-4 con una resolución de 0.0002 W/m^2 y el rango de UV-C: UV-3703-4 con una resolución de 0.0001 W/m^2 , de Gigahertz-Optik.

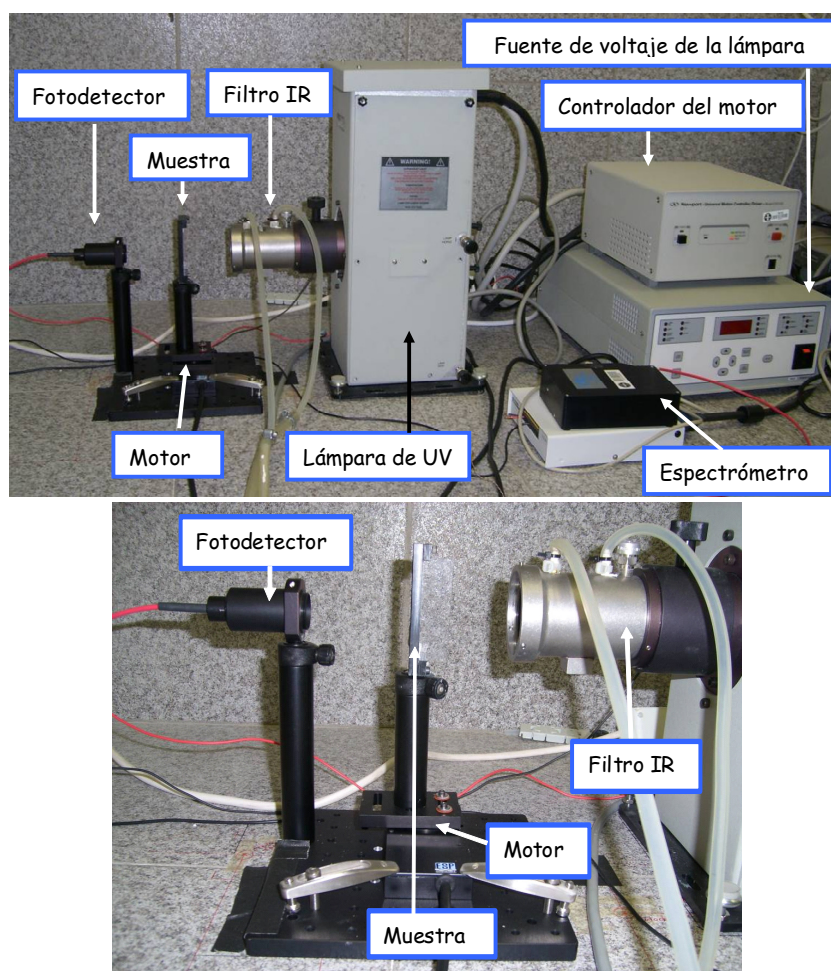


Figura 2-10. Montaje para realizar las medidas de irradiación de las muestras con radiación UV con lámpara de Xe (500 W) (INTA).

La irradiancia espectral de la lámpara de Xe en la zona del ultravioleta comparada con la irradiancia espectral del sol antes y después de atravesar la atmósfera terrestre se muestra en la Figura 2-11

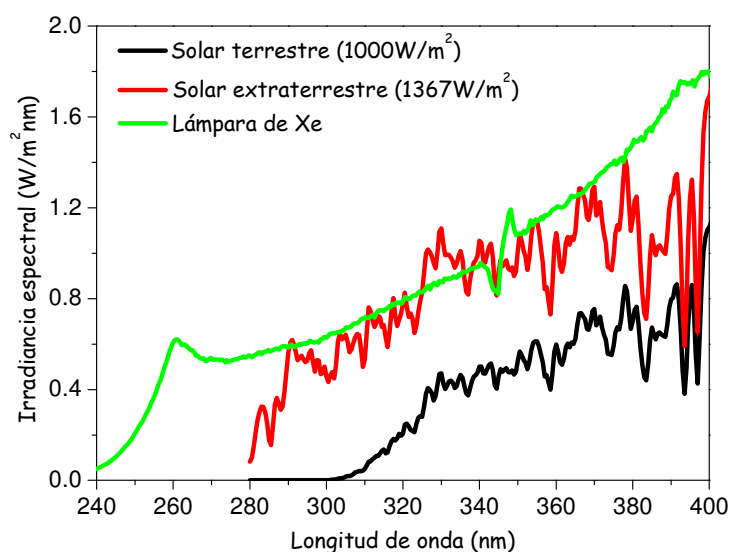


Figura 2-11. Estimación de la irradiancia espectral de la lámpara de Xe con la que se irradian las muestras comparadas con la irradiancia espectral del sol antes y después de atravesar la atmósfera terrestre.

Las cinéticas de degradación de las moléculas en los recubrimientos se determinaron mediante la representación de la absorbancia medida en el máximo de absorción de las moléculas con respecto al tiempo. Para comparar la degradación que sufren las moléculas en las diferentes matrices sol-gel se determinó el tiempo de vida media de la fotodegradación ($t_{1/2}$ fotodegradación), que se define como el tiempo necesario para degradar la mitad de las moléculas, es decir el tiempo necesario para que la absorbancia en el máximo de absorción de las moléculas se reduzca a la mitad.

2.2.4 Medida de las cinéticas de desorción de las moléculas incorporadas en las películas sol-gel.

Para la aplicación de las películas absorbentes de UV en el exterior bajo posibles condiciones térmicas adversas, como las temperaturas que las superficies expuestas al sol pueden alcanzar en verano, se estudió el comportamiento de las películas bajo diferentes temperaturas. Para ello se introdujeron las películas en una estufa algunas a 50° y otras a 100°C y se estudiaron las cinéticas de desorción de las moléculas absorbentes de UV,

mediante la toma de los espectros de absorción a diferentes tiempos de las películas en la estufa. Para comparar la desorción que sufren las moléculas en las diferentes matrices sol-gel se determinó el tiempo de vida media de la desorción ($t_{1/2}$ desorción), que se define como el tiempo necesario para que la mitad de las moléculas sufran desorción, es decir el tiempo necesario para que la absorbancia en el máximo de absorción de las moléculas se reduzca a la mitad.

2.2.5 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear ^{29}Si -RMN.

Para estudiar las características de la matriz en la cual se encuentran dispersas las moléculas se hicieron medidas de resonancia magnética nuclear⁶⁹ del átomo de ^{29}Si (^{29}Si -RMN). Estas medidas se realizaron en un espectrómetro Bruker MSL 400 equipado con una unidad de transformada de Fourier y operando bajo un campo estático de 9.4 T. Las medidas para el átomo de ^{29}Si se realizaron por el método de rotación del ángulo mágico (MAS) colocando las muestras sólidas a un ángulo de $54^{\circ}44'$, para que la interacción bipolar magnética entre núcleos cercanos tenga un valor promedio nulo. Los espectros se obtienen a 79.49 MHz, que corresponde a la frecuencia de resonancia del átomo de ^{29}Si y aplicando un pulso con polarización cruzada (CP) de 5.5 μs de duración, un tiempo de contacto de 1 ms y repitiendo este ciclo cada 5s. El espectro se registró con 800 acumulaciones para incrementar la relación señal-ruido.

Según el grado de condensación que presentan los alcóxidos, el espectro de RMN del ^{29}Si muestra una serie de bandas denominadas Q_1 , Q_2 , Q_3 y Q_4 para los alcóxidos de silicio tetrafuncionales y picos T_1 , T_2 y T_3 para los alcóxidos de silicio trifuncionales, que se corresponden con las estructuras detalladas en la Tabla 2-1.

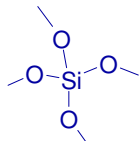
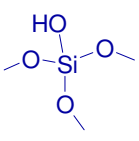
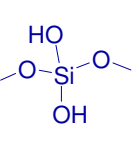
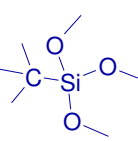
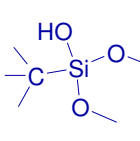
Q_4	Q_3	Q_2	T_3	T_2
				

Tabla 2-1. Asignación de las bandas Q y T de ^{29}Si -RMN.

A partir de la deconvolución de los espectros de ^{29}Si -RMN se puede calcular el grado de condensación (C) de las películas obtenidas. El grado de condensación se define como la relación entre la funcionalidad real del sistema y la funcionalidad teórica del sistema. La funcionalidad real del sistema es el promedio del número de enlaces siloxanos formados (Si-O-Si), que son aquellos enlaces producto de la condensación de dos moléculas de alcóxido. La funcionalidad teórica se corresponde con el número máximo de enlaces siloxano que se podrían formar.

La funcionalidad real del sistema se calcula de manera independiente para las formas Q_i (AF_Q) y T_i (AF_T), según la ecuación (2-1), donde T_i y Q_i son las intensidades correspondientes a las diferentes especies obtenidas de la deconvolución del espectro de ^{29}Si -RMN. El valor de x viene dado por la composición de la mezcla de alcóxidos utilizada para la preparación de la película, definida por la relación: $xT + (1-x)Q$, donde T se refiere a los alcóxidos trifuncionales y Q a los alcóxidos tetrafuncionales utilizados. La funcionalidad teórica viene determinada por: $AF_{teórica} = (4-x)$

$$AF_T = \frac{\sum_{i=1}^{i=3} iT_i}{\sum_{i=1}^{i=3} T_i} \quad AF_Q = \frac{\sum_{i=1}^{i=4} iQ_i}{\sum_{i=1}^{i=4} Q_i} \quad AF_{real} = (1-x) \cdot AF_Q + x \cdot AF_T \quad (2-1)$$

Se eligió una función gaussiana en base a la minimización de χ^2 para la deconvolución de los espectros de RMN y para el cálculo de las concentraciones de las especies obtenidas se aplicó el ajuste matemático mostrado en la ecuación (2-2),

$$y=y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}} \quad (2-2)$$

donde A es el área debajo de la curva, w es la anchura de la curva en el punto medio, x_c es el máximo de la gaussiana e y_0 es el valor de y al que tiende la curva.

Un ejemplo de la deconvolución de los espectros de ^{29}Si -RMN mediante funciones gaussianas que se ha utilizado en este trabajo de tesis doctoral se

muestra en la Figura 2-12. El espectro corresponde a una matriz de SiO_2 modificada con grupos feniles con una relación molar Ph/Si de 0.2.

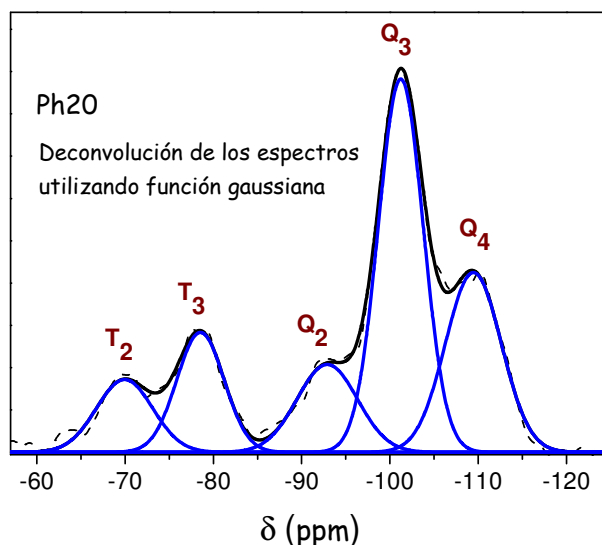


Figura 2-12. Ejemplo de deconvolución de un espectro de ^{29}Si -RMN con función gaussiana para el cálculo de los grados de condensación. Matriz de SiO_2 modificada con grupos feniles con una relación molar Ph/Si de 0.2.

2.2.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las características superficiales de los materiales fueron estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo ZEISS DSM 960, con un poder de resolución de 5 nm cuando trabaja a un voltaje de aceleración máximo de 30 KV. Las muestras se adhieren con cinta de grafito de doble cara a un portamuestras de aluminio y se metalizan con oro para obtener una óptima conducción de los electrones sobre la superficie de la muestra. Esta película de oro se deposita mediante evaporación en vacío, siendo su espesor de aproximadamente 100 Å.

2.2.7 Espectroscopía de fluorescencia

Los espectros de emisión de las películas fluorescentes se midieron en un espectrofluorímetro SLM Aminco, modelo 48000. Las longitudes de onda de excitación y emisión se seleccionaron con dos monocromadores sencillos tipo MC320, los cuales poseen como elemento dispersante una red de difracción holográfica de 1500 líneas/mm, cóncava y corregida para eliminar aberraciones ópticas. Esta red cubre un intervalo desde 200 nm a 900 nm, con una dispersión lineal recíproca de 2 nm/mm. Las pérdidas de luz por dispersión son

menores del 0.01% por nanómetro. El paso mínimo de barrido es de 0.1 nm y la velocidad máxima de barrido es de 100 nm/s.

2.2.8 Medida de la tasa de desgasificación de las películas

Para la aplicación de estos materiales en ambiente espacial es necesario determinar su tasa de desgasificación ya que en una misión espacial las sustancias volátiles de estos materiales pueden depositarse en superficies frías como lentes reduciendo la eficiencia del sistema óptico. Estas medidas se realizaron en un equipo de desgasificación de materiales en alto vacío DEMAVAC con bomba turbo-molecular y disposición horizontal de columnas de calentamiento y condensación, que se encuentra ubicado en el departamento de materiales metálicos del INTA. La bomba turbo molecular que incorpora es una Pfeiffer TMU 521 P para alto vacío.

Para las medidas se llenan 4 cápsulas del material a ensayar, con el objetivo de realizar un promedio de 4 repeticiones. Las muestras se someten a un pre-acondicionamiento antes de realizar el ensayo, que consiste en mantener las muestras durante 24 h a 22°C y un 55% de humedad relativa. Tras esto, durante el ensayo de desgasificación se someten las muestras a 125°C y un vacío de 10^{-6} mbar durante 24 h. Después se realiza un post-acondicionamiento de las muestras en las mismas condiciones que el pre-acondicionamiento para la medida de la recuperación de humedad.

Los resultados del test de desgasificación se expresan como:

TML (Total Mass Loss): masa total de material desgasificado de una muestra, que se mantiene a una temperatura y presión constante durante un tiempo determinado.

RML (Recovered Mass Loss): masa total de material desgasificado de una muestra sin tener en cuenta el agua absorbida.

CVCM (Collected Volatile Condensable Material): cantidad de materia desgasificada de una muestra que condensa en un colector que se mantiene a una temperatura constante durante un tiempo determinado. Esta cantidad es fundamental para aplicaciones en espacio, ya que si los materiales desgasificados condensan en superficies frías pueden afectar a la funcionalidad de los instrumentos del satélite.

2.2.9 Medidas en cámara de alto vacío

Se introdujeron muestras en una cámara térmica de alto vacío que se encuentra en una sala limpia ISO 8 del LINES para determinar la desgasificación de las películas a diferentes temperaturas. La cámara de vacío incluye una base metálica donde se colocan las muestras para su desgasificación. El rango de temperatura que se puede alcanzar es $[-60^{\circ}\dots+100^{\circ}\text{C}]$. La presión a la que se realizaron las medidas fue de $1\cdot 10^{-7}$ mbar. La cámara de vacío además incluye un espectrómetro de masas para analizar los compuestos desgasificados.



Figura 2-13. Cámara de alto vacío en sala limpia ISO 8.

2.2.10 Caracterización elipsométrica y medidas en criogenia.

Para determinar las propiedades ópticas (índices de refracción, espesores y absorción) de las películas preparadas se utilizó la técnica de la elipsometría.

La elipsometría es una técnica de caracterización de las propiedades ópticas de las superficies y recubrimientos basada en la medida del cambio del estado de polarización de un haz de luz al ser reflejado o transmitido por un medio. La elipsometría mide este cambio de polarización de la luz y lo interpreta en función de las propiedades ópticas de los medios involucrados. La teoría matemática para el análisis elipsométrico está basada en las ecuaciones de Fresnel⁷⁰ de reflexión o de transmisión de la luz polarizada.

Las medidas elipsométricas se expresan habitualmente en términos de Psi (Ψ) y de Delta (Δ):

$$\rho = \tan(\Psi) \cdot e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p| e^{i\phi_p}}{|r_s| e^{i\phi_s}} \quad (2-3)$$

donde r_p y r_s son los coeficientes complejos de la reflexión de Fresnel de la muestra para las componentes p (paralela al plano de incidencia) y s (perpendicular al plano de incidencia) de la luz polarizada. Las magnitudes Ψ y Δ representan respectivamente los cambios en la amplitud y en la fase que experimentan las componentes paralela (p) y perpendicular (s) del campo eléctrico:

$$\tan(\Psi) = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (2-4)$$

$$\Delta = \phi_p - \phi_s$$

El tipo de elipsometría utilizado para la medida de las muestras es la elipsometría espectroscópica de ángulo variable que mide ρ en función de la longitud de onda y del ángulo de incidencia. De su análisis es posible extraer información sobre los parámetros físicos de los materiales, tales como el índice de refracción, coeficiente de absorción, el espesor de las películas y la rugosidad de las muestras.

La caracterización elipsométrica se llevó a cabo con el elipsómetro espectroscópico de ángulo variable (VASE) de J. A. Woolam Co., Inc., que se encuentra ubicado en el LINES.

Las medidas de las películas se realizan en configuración de reflexión, depositando las muestras sobre obleas de silicio previamente caracterizadas. Estas medidas se combinan con medidas en transmisión, depositando las películas sobre sustratos de vidrio para la determinación precisa de los picos de absorción de las muestras. El rango espectral que permite analizar el elipsómetro es 193 nm-2200 nm y el rango de ángulos de incidencia es 20-90° con un error de 0.01°. Para las muestras estudiadas en este trabajo se seleccionaron dos ángulos diferentes: 65° y 75°, que se encuentran en el rango de máxima sensibilidad del equipo para el tipo de sustrato de oblea de silicio utilizado. Los datos experimentales se analizaron mediante el software WVASE de J. A. Woolam Co., Inc.

Se utilizó un criostato JANIS Research ST-400 para la realización de las medidas en alto vacío a diferentes temperaturas. Este criostato permite trabajar en un rango de temperaturas entre 4.2 K y 475 K. En las medidas realizadas se utilizó nitrógeno líquido como el fluido refrigerante y se realizaron a una presión entre $1 \cdot 10^{-6}$ y $1 \cdot 10^{-7}$ mbar.

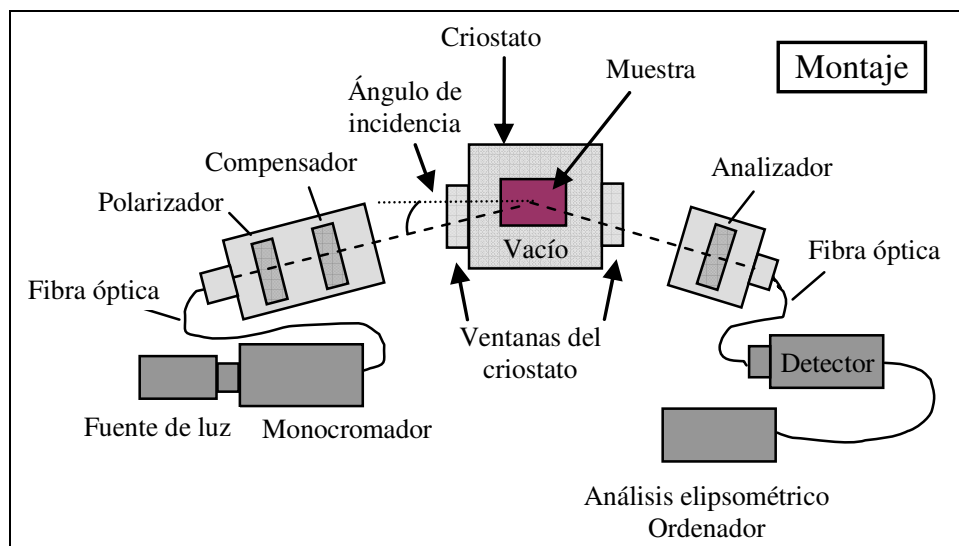


Figura 2-14. Esquema del montaje para hacer las medidas elipsométricas en condiciones de termo-vacío.

Bibliografía

⁶⁸ J. M. Albella, *Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Capítulo 12.

⁶⁹ H. Günther, *NMR Spectroscopy: Basic Principles, Concepts, and Applications in Chemistry*, 2ª edición.

⁷⁰ E. Hecht, *Óptica*, 3ª Edición, Capítulo 4

Capítulo 3

Recubrimientos protectores frente a la radiación UV preparados vía sol-gel y sus aplicaciones.

3 Recubrimientos protectores frente a la radiación UV preparados vía sol-gel y sus aplicaciones.

Este capítulo se centra principalmente en la preparación de recubrimientos híbridos orgánico-inorgánicos absorbentes de UV, incorporando moléculas altamente absorbentes de la radiación UV y fotoestables en matrices sol-gel con el objetivo de obtener recubrimientos de protección UV⁷¹⁻⁷² muy eficientes, con buenas propiedades ópticas y con la posibilidad de ser aplicados en la industria y especialmente en el mundo de la óptica.

Durante este capítulo se abordarán con detalle los siguientes apartados:

1. Preparación de recubrimientos protectores de UV mediante la dispersión de diferentes moléculas absorbentes de UV derivadas de la benzofenona en recubrimientos sol-gel híbridos orgánico-inorgánicos.
2. Efectividad de los recubrimientos protectores de UV en función de sus parámetros de preparación.
3. Preparación de sistemas bicapa para la mejora de las propiedades de los recubrimientos de las películas protectoras de UV.
4. Estudio de la efectividad de las películas protectoras de UV sobre recubrimientos fotosensibles con aplicaciones ópticas. En concreto, se estudiaron recubrimientos preparados mediante la dispersión de moléculas de colorante fluorescentes como la rodamina 6G y rodamina 101 y un producto comercial que consiste en una baldosa recubierta con pintura de colorantes orgánicos.

3.1 Introducción

3.1.1 Radiación UV

La radiación UV es una radiación electromagnética situada entre los rayos X y la luz visible con longitudes de onda entre 100 y 400 nm. Esta radiación está clasificada en tres bandas: UV-A (315-400nm), UV-B (280-315 nm) y UV-C (100-280 nm), siendo la más energética de todas la UV-C.

La principal fuente de radiación ultravioleta en la tierra es el sol⁷³⁻⁷⁶. El sol se puede considerar como un cuerpo negro que irradia energía a la temperatura de 5762°C. La mayoría de la radiación proveniente del sol es radiación infrarroja (55%) y luz visible (40%). Solo un 5 % de la radiación solar total es radiación UV, la mayor parte en el rango UV-A. Sin embargo esta es la radiación más dañina para cualquier material orgánico.

Las cantidades de radiación son expresadas generalmente mediante la unidad de *irradiancia*, designada por I , que es la energía media por unidad de área por unidad de tiempo y cuya unidad es el vatio por metro cuadrado (W/m^2). A una distancia promedio entre la Tierra y el sol de 150×10^6 km (una unidad astronómica, justo en el tope de la atmósfera terrestre), el flujo de energía por unidad de área que incidiría en una superficie perpendicular a los rayos del sol es lo que se conoce como constante solar que tiene un valor de 1366.1 W/m^2 . Esta constante varía levemente con el tiempo, debido a los ciclos solares que se producen cada 11 años. Sin embargo la radiación solar que llega a la superficie terrestre es menor debido a procesos de atenuación en la atmósfera terrestre, como la dispersión *Rayleigh* y fenómenos de reflexión y absorción producidos por moléculas y partículas en suspensión. Entre los gases más importantes se encuentran el O_3 , el CO_2 y el H_2O . El ozono es responsable de filtrar la radiación UV-C y la mayor parte de la UV-B, lo que asegura la vida en la tierra ya que esta radiación produce daños en la materia orgánica. Las moléculas de H_2O y las moléculas de CO_2 son responsables del efecto invernadero sin cuya existencia la temperatura promedio sería de 18°C bajo cero y por tanto no sería posible la vida en la tierra. En la Figura 3-1 se muestran los espectros de emisión del sol en irradiancia espectral, es decir en irradiancia para cada longitud de onda, antes de atravesar la atmósfera terrestre y a nivel del mar.

El flujo medio incidente de radiación solar en el tope de la atmósfera es un cuarto de la constante solar, es decir unos 342 W/m^2 (este valor se obtiene de considerar la superficie de la tierra donde incide la radiación solar como una esfera) y queda reducida en la superficie de la Tierra a unos 170 W/m^2 . Aunque esto es un valor promedio. Fluctúa en función de la latitud, la altitud y las condiciones atmosféricas. Así se pueden tener valores máximos de 275 W/m^2 en regiones despejadas de nubosidad del Sáhara y hasta mínimos de 75 W/m^2 en el Ártico.

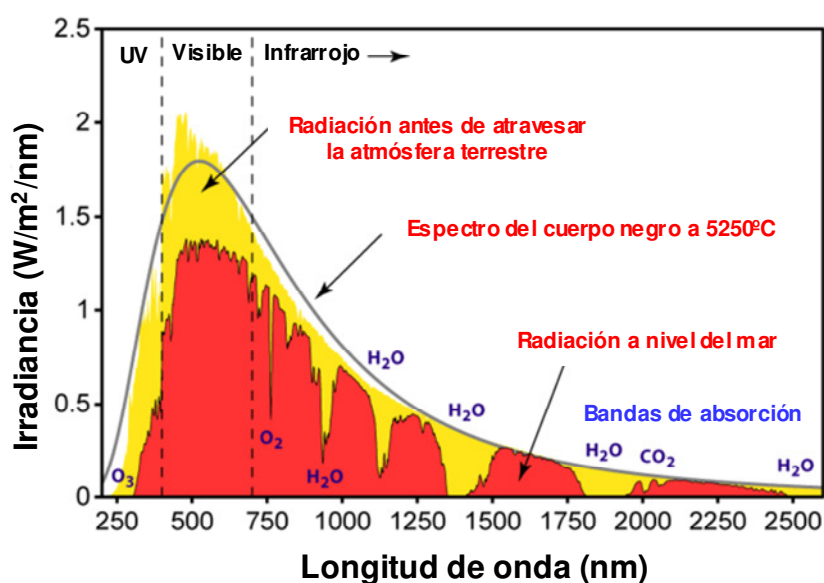


Figura 3-1. Espectros de emisión del sol antes y después de atravesar la atmósfera terrestre

3.1.2 Las fuentes artificiales de luz UV

Entre las fuentes artificiales de luz UV⁷⁵ se encuentran aquellas de uso industrial en aplicaciones como el curado de pegamentos, tintas, pinturas, polímeros, procesos de desinfección, ciencias forenses, seguridad, criminología, etc. Las fuentes de luz de tipo doméstico emiten también luz UV aunque en menores cantidades. A continuación, se hace una descripción de las principales fuentes de luz UV en función de su mecanismo de funcionamiento: lámparas de arco o descarga y lámparas incandescentes.

3.1.2.1 Lámparas de arco o de descarga

El funcionamiento de las lámparas de arco o descarga consiste en la generación de un arco eléctrico entre dos electrodos normalmente hechos de tungsteno que están separados por un gas (neón, argón, xenón, mercurio,

sodio, haluros metálicos, deuterio, etc.). El gas se ioniza por el efecto de un voltaje eléctrico iniciador que vuelve eléctricamente conductor al gas, facilitando el paso del arco eléctrico. El calor generado por el arco vaporiza el gas, produciendo mayor cantidad de luz a medida que la temperatura y la presión aumentan. Las lámparas de arco se pueden dividir en dos tipos: de baja presión y de alta presión.

Entre las de baja presión se encuentran las lámparas fluorescentes, y las lámparas de deuterio:

-Las lámparas fluorescentes usan vapor de mercurio como gas. Estas lámparas consisten en un tubo largo y estrecho que contiene un gas inerte y una pequeña cantidad de mercurio. Cuando la electricidad pasa a través de la lámpara, los átomos de mercurio son excitados y emiten radiación, parte de ella ultravioleta. La radiación ultravioleta es absorbida por un recubrimiento fosforescente (habitualmente halofosfatos, vanadato de itrio, o compuestos de tierras raras) en el interior del tubo que la convierte en luz visible. Pequeñas cantidades de radiación ultravioleta pueden filtrarse a través de este recubrimiento, pero generalmente los niveles de radiación UV son bajos. Es muy habitual utilizar estas lámparas en hogares y centros públicos como librerías, museos, oficinas, lugares de archivo, etcétera.

-Las lámparas de deuterio se componen de un filamento de tungsteno y un ánodo entre los que se crea un arco eléctrico. Este arco excita el deuterio molecular contenido en la bombilla a un estado excitado. El deuterio entonces, emite luz para volver a su estado fundamental. Este ciclo continuo es el origen de la emisión de luz. Estas lámparas son usadas habitualmente en espectroscopía debido a que su espectro continuo en la zona del ultravioleta es útil como referencia en medidas radiométricas.

Entre las de alta presión se encuentran las siguientes:

-Lámparas de haluros metálicos. En este tipo de lámparas el tubo contiene argón, mercurio y una variedad de haluros metálicos a alta presión. La mezcla de haluros afecta a la naturaleza de la luz producida, influenciando su color e intensidad. Se usan principalmente en almacenes industriales.

-Lámparas de sodio de alta presión. Estas lámparas utilizan átomos de sodio en su estado excitado para producir luz. Contienen también pequeñas cantidades de mercurio, por lo que tienen emisión en el UV. Por su gran

eficiencia se usan en aplicaciones exteriores como en la iluminación de calles y carreteras

-Lámparas de vapor de mercurio. Utilizan el gas ionizado mercurio para producir luz. Emiten gran cantidad de luz en la zona del ultravioleta con un espectro de líneas discretas. Estas lámparas se utilizan habitualmente en la industria en reactores fotoquímicos. También se usan en reflectores y en irradiación de superficies (en foto-polimerización y en artes gráficas).

-Lámparas de xenón. Estas lámparas utilizan el gas ionizado xenón para producir una luz brillante con un espectro continuo en el ultravioleta, visible e infrarrojo. Se utilizan habitualmente en fotoquímica, en simuladores solares debido a su parecido con el espectro solar, en artes gráficas, en sistemas de proyección y en la industria automovilística.

3.1.2.2 Lámparas incandescentes

Las luces incandescentes convencionales producen luz por efecto Joule de un filamento metálico (usualmente tungsteno) al paso de una corriente eléctrica. El calentamiento del filamento provoca la emisión de luz. Las luces incandescentes son bastante ineficientes ya que la mayor parte de la radiación emitida es infrarroja. También se producen pequeñas emisiones de radiación UV. Estas lámparas, aparte de usarse en aplicaciones domésticas, se usan también en aplicaciones científicas como la fotometría, radiometría, espectroscopía, colorimetría y en aplicaciones médicas como el tratamiento de algunas enfermedades de la piel. Por su emisión en el infrarrojo también se utilizan en la agricultura para el crecimiento y secado de productos.

3.1.3 Efectos de la radiación UV en los materiales

Los materiales orgánicos, como plásticos, polímeros, madera, colorantes, pinturas, etcétera, sufren bajo la acción de la radiación UV, reacciones fotoquímicas que inducen modificaciones en la estructura química del material, provocando cambios en su aspecto visual y en su funcionalidad.

La fotoquímica se basa fundamentalmente en dos leyes, conocidas como la ley de Grotthuss-Draper y la ley de Stark-Einstein. La ley de Grotthuss-Draper, conocida como la primera ley de la fotoquímica, establece que para que una reacción fotoquímica tenga lugar es necesario que la luz sea

absorbida por el sistema. La ley de Stark-Einstein, conocida como la segunda ley de la fotoquímica o la ley de fotoequivalencia, establece que la excitación de una molécula es causada por la absorción de un único fotón, aunque no todas las moléculas excitadas tienen necesariamente que sufrir reacciones fotoquímicas. La eficiencia o rendimiento cuántico de un proceso fotoquímico es la relación entre el número de átomos o moléculas que sufren una reacción fotoquímica y el número de fotones absorbidos.

Cuando una molécula absorbe energía en forma de radiación electromagnética, ésta pasa desde su estado electrónico singlete fundamental S_0 a los diferentes estados excitados singlete (S_i). Las energías de los estados excitados más altos se disipan muy rápidamente por relajación vibracional hacia el primer estado excitado singlete (S_1) o por cruce de sistemas hacia el primer estado triplete (T_1). Las moléculas que se encuentran en estos dos estados S_1 y T_1 son las especies iniciadoras que desencadenan los procesos fotofísicos y fotoquímicos que dan lugar a la fotodegradación. La probabilidad de que una reacción fotoquímica tenga lugar se incrementa con el tiempo de vida media de los estados excitados. La relajación desde el estado triplete T_1 hasta el estado singlete fundamental es mucho más lenta que desde el estado singlete S_1 , porque la transición triplete-singlete es una transición prohibida, debido a que incumple el principio de conservación del momento angular, aunque se puede dar de manera eficiente en moléculas con una diferencia de energía pequeña entre el primer estado excitado singlete y el primer estado excitado triplete. El tiempo de vida media del estado excitado triplete es del orden de 10^6 veces mayor que del estado singlete excitado, por lo que la molécula en el estado triplete tiene una probabilidad mucho mayor de sufrir procesos fotoquímicos⁷⁶⁻⁷⁷. De hecho, se puede decir que la fotoquímica es una química de estados triplete⁷⁷ ya que la mayoría de las reacciones fotoquímicas se inician a partir de este estado. Algunas de las reacciones fotoquímicas primarias que pueden tener lugar tras la excitación de una molécula se listan en la Tabla 3-1. Las más comunes son la producción de radicales libres⁷⁶⁻⁷⁷ (1) tras la rotura de la molécula, la descomposición en otras moléculas (2) y la fotosensibilización (7), es decir la transferencia del exceso de energía a una molécula vecina la cual pasa a un estado excitado. También se puede producir

la rotura de una molécula para dar lugar a iones, sin embargo es un proceso mucho menos común.

(1) $(A-B-C) \rightarrow A-B\cdot + C\cdot$	Rotura simple dando lugar a radicales
(2) $(A-B-C) \rightarrow E + F$	Descomposición en otras moléculas
(3) $(A-B-C) \rightarrow A-C-B$	Reorganización intramolecular
(4) $(A-B-C) \rightarrow A-B-C'$	Fotoisomerización
(5) $(A-B-C) + RH \rightarrow A-B-C-H + R\cdot$	Abstracción de átomo de hidrógeno
(6) $(A-B-C) \rightarrow (ABC)_2$	Fotodimerización
(7) $(A-B-C) + A \rightarrow ABC + A^*$	Fotosensibilización

Tabla 3-1. Reacciones fotoquímicas primarias

Los radicales libres, especies altamente reactivas, son los iniciadores de nuevas reacciones fotoquímicas secundarias, las reacciones radicalarias, que presentan tres etapas: iniciación, propagación y terminación. La etapa de iniciación consiste en la formación de radicales libres producto de la rotura de una molécula (correspondiente a la reacción (1) de las reacciones fotoquímicas primarias). La etapa de propagación consiste en la reacción de los radicales libres para dar lugar a nuevas moléculas y nuevos radicales libres que continúan reaccionando. Finalmente, en la etapa de terminación los radicales se combinan entre ellos y dan lugar a moléculas estables. En presencia de aire, los materiales orgánicos sufren una degradación fotooxidativa. En este caso, los radicales libres producidos por la escisión de las moléculas reaccionan con el oxígeno de la atmósfera para formar radicales oxi y peroxi⁷⁸⁻⁷⁹. En la Tabla 3-2 se muestra un ejemplo de una reacción radicalaria con sus diferentes etapas en presencia de oxígeno.

Iniciación (con luz ultravioleta)	$R-H \rightarrow R\cdot + H\cdot$
Propagación	$R\cdot + O_2 \rightarrow R-O-O\cdot$ (radical peroxi)
	$R-O-O\cdot + R-H \rightarrow R-O-OH + R\cdot$
	$R-O-OH \rightarrow R-O\cdot$ (radical oxi) + $OH\cdot$
Terminación	$R\cdot + R\cdot \rightarrow R-R$
	$R\cdot + R-O-O\cdot \rightarrow R-O-O-R$
	$R-O-O\cdot + R-O-O\cdot \rightarrow R-O-O-R + O_2$

Tabla 3-2. Reacciones principales de la degradación fotooxidativa.

Sin embargo, una molécula en un estado excitado puede disipar su energía por otros caminos sin que se produzca una reacción fotoquímica y por tanto sin que se produzca un proceso de degradación irreversible. Estos procesos de disipación de la energía se dividen en procesos radiativos y procesos no radiativos, esquematizados en el Diagrama de Jablonsky⁷⁶⁻⁷⁷, en la Figura 3-2. Los procesos no radiativos, que principalmente son la conversión interna y la relajación vibracional, consisten en la disipación del exceso de energía a través de su transferencia al medio por colisiones con moléculas vecinas, lo que se traduce en pequeños aumentos de la energía del sistema. En los procesos radiativos la energía se disipa en forma de radiación electromagnética, existiendo principalmente dos tipos de mecanismos: la fluorescencia que se produce desde el estado singlete excitado S_1 y que presenta tiempos de vida media de 10^{-9} segundos, y la fosforescencia que se produce desde el estado triplete T_1 y que presenta tiempos de vida media entre 10^{-3} y 10^1 segundos. Como ya se indicó, una transición que involucre un cambio de espín del electrón (transición singlete-triplete) es prohibida debido a que viola el principio de conservación del momento angular. Por tanto la fosforescencia presenta tiempos de vida muchos más largos que la fluorescencia.

Antes de que se produzca la emisión fluorescente o fosforescente se pierde parte de la energía absorbida en procesos no radiativos de conversión interna y relajación vibracional, de modo que la emisión fluorescente aparece a longitudes de onda más largas que la absorción. Esta diferencia entre la absorción y la emisión se denomina desplazamiento de Stokes. La fosforescencia aparece a longitudes de onda más largas que la fluorescencia, ya que el primer estado triplete T_1 habitualmente presenta energías menores que el primer estado singlete S_1 . Un esquema de los espectros correspondientes al proceso de absorción y emisión de fluorescencia y fosforescencia se muestran en la Figura 3-3.

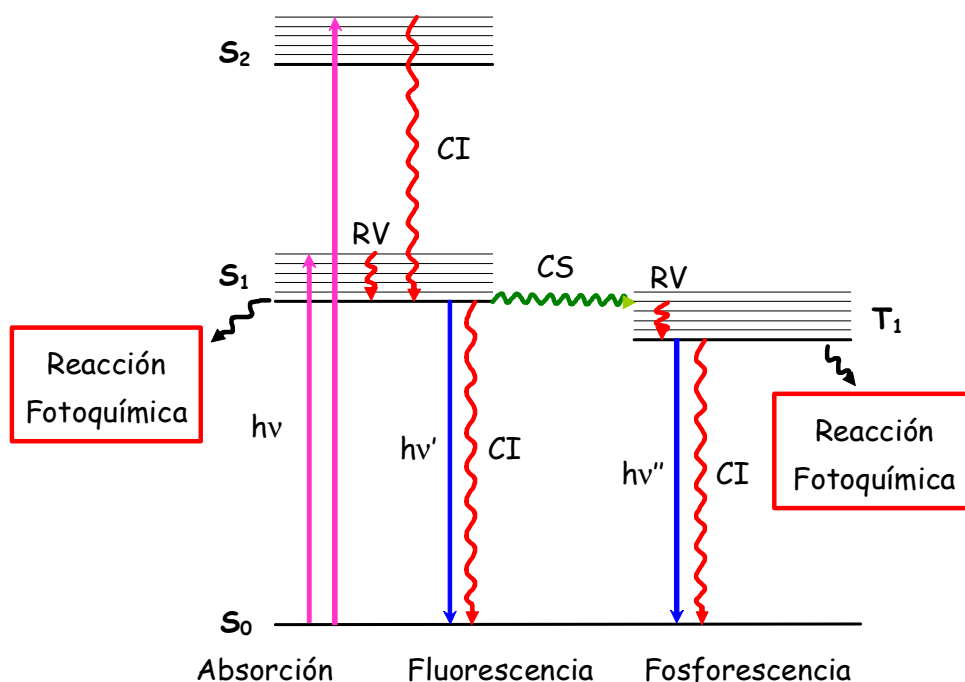


Figura 3-2. Diagrama de Jablonsky mostrando las transiciones entre los estados excitados y el estado fundamental. Los procesos de absorción de luz se muestran como líneas rectas de color rosa. Los procesos radiativos (con emisión de luz) se muestran como líneas rectas de color azul. Los procesos no radiativos (sin emisión de luz) se muestran como líneas onduladas de color rojo. El cruce de sistemas entre singlete-triplete se muestra en línea ondulada de color verde. CI= conversión interna; CS= cruce de sistemas; RV= relajación vibracional.

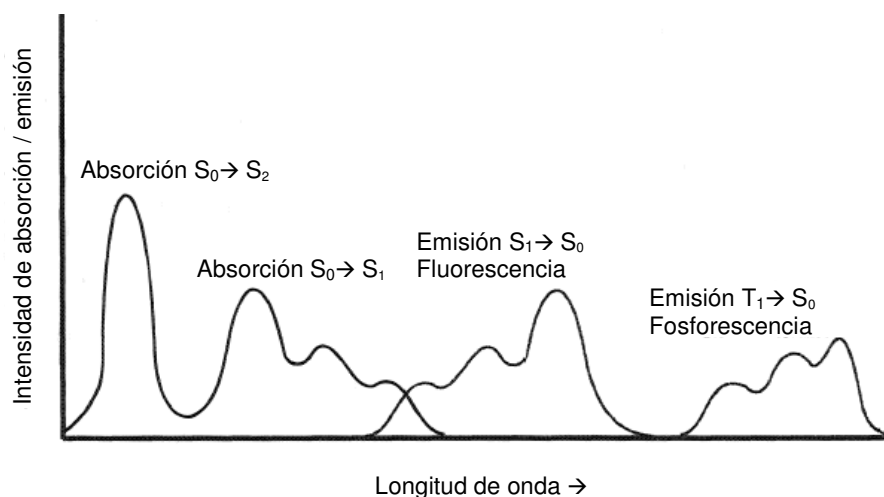


Figura 3-3. Esquema de los espectros de absorción, fluorescencia y fosforescencia.

Como hemos visto, la radiación UV produce daños en la materia orgánica. A continuación se citan algunos ejemplos de materiales comúnmente usados y que son sensibles a la radiación UV:

-Los polímeros. Los polímeros son uno de los materiales que más aplicaciones presentan. Tienen aplicaciones en el sector industrial, como piezas de motores, aparatos electrónicos, aislantes eléctricos, en el sector de la construcción como tuberías o espumas aislantes de poliestireno y la industria del consumo como juguetes, maletas, artículos deportivos, fibras textiles y envases. La degradación fotoquímica de los polímeros implica dos procesos: la rotura de cadenas poliméricas y el entrecruzamiento posterior de las nuevas cadenas formadas entre sí. Estos procesos producen cambios en el peso molecular y en la distribución de pesos moleculares del polímero, dando lugar a una serie de transformaciones en sus propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas, y a agrietamientos, desgaste, decoloración y amarilleado⁷⁹⁻⁸⁵.

-La madera. Es un material que se utiliza muy habitualmente, tanto en aplicaciones interiores como en exteriores. La madera es un material formado por un 60-75% de celulosa y hemicelulosa, un 20-30% de lignina y 1-10% de materiales extractivos. Aunque todos estos componentes químicos son susceptibles de fotodegradarse, la lignina es responsable del 80-95% del total de radiación UV absorbida por la madera. Este compuesto químico presenta grupos funcionales cromóforos como grupos fenólicos, hidróxilos, enlaces dobles y grupos carbonilos, que son excitados por la radiación UV dando lugar a la formación de radicales libres que desencadenan las reacciones fotoquímicas. Esta degradación provoca un cambio de apariencia en el material, como la decoloración, pérdida de brillo, luminosidad, aumento de la rugosidad y destrucción de sus propiedades físicas y mecánicas⁸⁶⁻⁸⁸ (Figura 3-4).



Figura 3-4. Muestras de madera antes y después de la degradación con radiación UV

-Las piezas de arte sufren también degradación fotoquímica debido a la exposición durante largos periodos de tiempo a la iluminación natural y artificial. Las lámparas fluorescentes, lámparas de tungsteno, lámparas halógenas, los flashes de las cámaras fotográficas, así como la luz natural que se utilizan en museos y bibliotecas emiten cantidades de radiación UV apreciables que hacen que los colorantes de las obras de arte sufran una progresiva atenuación del color⁸⁹.

-En bibliotecas o en lugares de archivo de documentos, la luz acelera el proceso de deterioro del papel. La degradación da lugar al debilitamiento y resquebrajamiento de las fibras de celulosa que lo conforman, causando decoloración, amarilleado u oscurecimiento⁹⁰⁻⁹¹ (Figura 3-5).

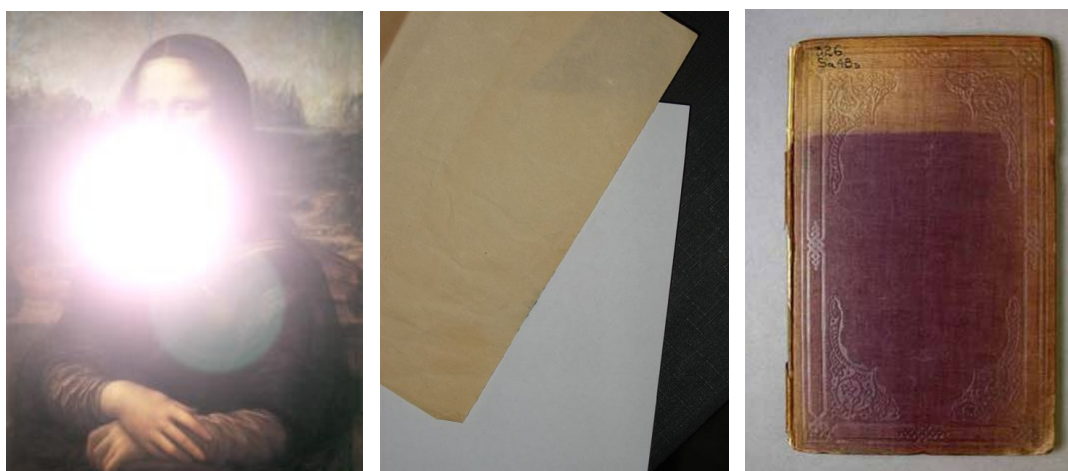


Figura 3-5. Materiales susceptibles a la degradación UV: Pinturas, papel y libros.

-Materiales de la industria automovilística⁹²⁻⁹⁵. Los materiales exteriores de los automóviles (principalmente pinturas) sufren períodos de exposición muy largos a la radiación solar directa, especialmente en la época estival cuando además las temperaturas que se alcanzan son altas, lo que acelera el proceso de degradación. Por ejemplo, para reducir la degradación del sistema de pinturas del vehículo⁹⁶ se suelen incorporar moléculas absorbentes de UV y otro tipo de moléculas denominadas HALS (*Hindered Amine Light Stabilizer*) que atrapan los radicales libres y evitan así la propagación de nuevas reacciones fotoquímicas. Los materiales del interior del vehículo también pueden sufrir daños. Dependiendo del fabricante, el parabrisas y el resto de ventanas incorporan filtros para reducir la cantidad de radiación UV que entra en el vehículo.

-Dispositivos ópticos con moléculas orgánicas. Existen dispositivos cuyo componente ópticamente activo es una molécula orgánica, que puede sufrir daños en sus propiedades y en su funcionalidad bajo la acción de la radiación UV⁹⁷⁻⁹⁸. Ejemplos de estos dispositivos son los dispositivos electro-ópticos, cuya parte ópticamente activa es una molécula de cristal líquido, como por ejemplo las pantallas LCD (pantallas de cristal líquido), relojes digitales, calculadoras, teléfonos móviles, retardadores ópticos⁹⁹⁻¹⁰⁰ y los recubrimientos GDLC (*Glass Dispersed Liquid Crystal*) y PDLC (*Polymer Dispersed Liquid Crystal*) que vimos en el capítulo 1.

Además de los cristales líquidos también se utilizan moléculas orgánicas en dispositivos electro-luminiscentes, por ejemplo los OLEDs¹⁰¹⁻¹⁰² (*Organic Light Emitting Diodes*) cuyo material semiconductor es un polímero, láseres de estado sólido que usan moléculas de colorante láser, materiales fotocromáticos de naturaleza orgánica, materiales holográficos poliméricos, etc. En la Figura 3-6 se muestran ejemplos de recubrimientos fluorescentes degradados por la radiación UV a través de máscaras.

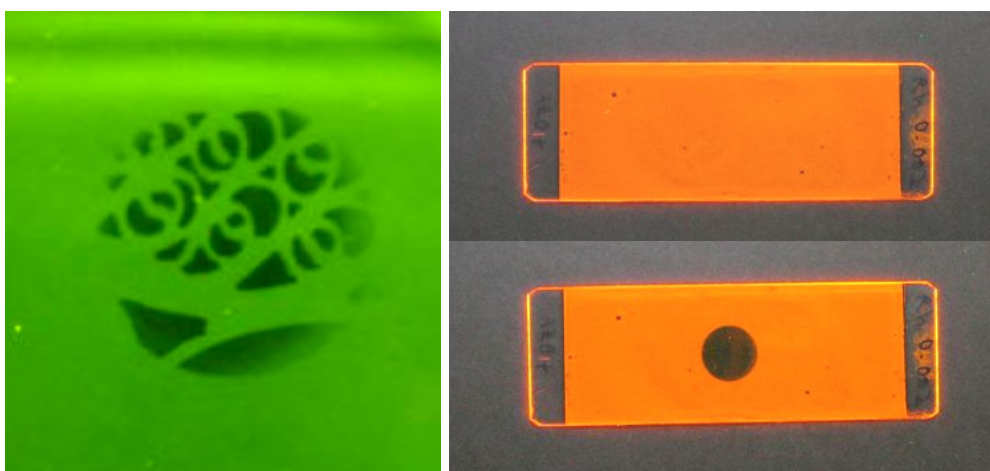


Figura 3-6. Recubrimientos fluorescentes irradiados con radiación ultravioleta intensa a través de una máscara metálica. Las zonas oscuras han sido dañadas por la radiación.

-Tejidos biológicos^{93,103-106}. La exposición excesiva a la radiación solar puede originar efectos negativos en la piel y en los ojos y el debilitamiento del sistema inmunológico. El grado del daño de la radiación UV depende de la intensidad y la longitud de onda de la luz. La radiación UV-B puede dañar el ADN de las células de la piel y causar cáncer. En los ojos la exposición excesiva a radiación UV puede dar lugar a cataratas.

3.1.4 Protección de materiales frente a la radiación UV

Debido a los efectos que la radiación UV provoca en los materiales, la ciencia y la industria tienen un gran interés en desarrollar sistemas de protección UV que atenúen la degradación. Dependiendo de la aplicación, existen dos metodologías principales. La primera consiste en la dispersión de compuestos absorbentes de la radiación UV dentro del propio material fotosensible¹⁰⁷⁻¹⁰⁹. La incorporación de estos absorbentes evita, en cierta medida, que la radiación UV sea absorbida por el material, reduciendo su degradación. Además es habitual, que junto a los absorbentes de UV se incorporen moléculas antioxidantes o inhibidores de radicales libres^{84,110} que atrapan los radicales libres generados por la rotura de las moléculas evitando que se desencadenen nuevas reacciones fotoquímicas, como vimos en la Tabla 3-2. Esta metodología es apta siempre y cuando se tenga acceso al proceso de fabricación del material. Sistemas de pinturas para la industria automovilística que vimos en el apartado anterior o el de la fabricación de piezas de naturaleza polimérica son algunos de los ejemplos más representativos. Durante el proceso de fabricación de estos materiales se pueden dispersar estos componentes protectores contra la radiación UV, de modo que queden homogéneamente distribuidos en la porosidad del material una vez que se haya terminado su fabricación.

Sin embargo cuando no se tiene acceso al proceso de fabricación del material es necesario el desarrollo de un sistema que provea la protección contra la radiación UV. Esto corresponde a la segunda metodología, que consiste en la preparación de recubrimientos protectores de UV^{94,111-116}, que se describen en el próximo apartado.

3.1.4.1 Recubrimientos protectores de UV

Los recubrimientos protectores de UV deben mostrar fuerte absorción en la zona de UV para reducir el porcentaje de luz que llega al material fotosensible y por tanto su fotodegradación. A continuación se enumeran los requisitos fundamentales que deben presentar estos recubrimientos:

- Fuerte absorción en el UV, pero manteniendo una alta transparencia en la zona del visible para no afectar a las propiedades de los materiales fotosensibles que se están protegiendo.

-El curado de estos recubrimientos tiene que realizarse en condiciones suaves para evitar el daño térmico del material que se está protegiendo. De hecho, los materiales orgánicos que son los más sensibles a la radiación UV, son además los más susceptibles a una posible descomposición térmica o alteración de sus propiedades por temperatura, por lo que la deposición y posterior curado de los recubrimientos se debe realizar en las condiciones lo menos severas posibles.

-Alta durabilidad de los propios recubrimientos protectores ante la radiación UV y la temperatura.

Las dos metodologías descritas de protección ultravioleta se basan en la utilización de compuestos absorbentes de UV. Estos compuestos se dividen principalmente en tres tipos:

1) De naturaleza inorgánica, basados en mezclas de óxidos inorgánicos, ya sea en forma de partículas o recubrimientos

2) De naturaleza orgánica, basados en moléculas orgánicas absorbentes de UV que presentan muy alta fotoestabilidad debido a una estructura química específica.

3) De naturaleza híbrida orgánica-inorgánica, que se basan en la combinación de los dos tipos anteriores.

Estos compuestos absorbentes de UV se describen a continuación.

3.1.4.2 Sistemas de protección UV de naturaleza inorgánica

Los compuestos absorbentes de UV de naturaleza inorgánica más utilizados son fundamentalmente óxidos inorgánicos, principalmente TiO_2 , ZnO y CeO_2 . Estos óxidos se pueden preparar en forma de recubrimientos o en forma de partículas.

Los óxidos inorgánicos más habituales en protección UV son TiO_2 y ZnO , que tienen sus energías de banda prohibida (*bandgap*) en el UV cercano, aunque su posición depende del grado de cristalinidad del material.

Las partículas de TiO_2 ^{103, 117-119} y ZnO ¹²⁰⁻¹²¹ se utilizan habitualmente en cremas solares, donde la atenuación de la luz ultravioleta se produce por dos fenómenos que son, la absorción debido al *bandgap* de estos materiales, y a la dispersión (*scattering*) que depende del tamaño de partícula, de su índice de

refracción y del índice de refracción del medio. A través de un estudio cuidadoso del tamaño de partícula¹¹⁸ se puede conseguir una dispersión máxima de la luz de longitudes de onda del ultravioleta, reduciendo la dispersión en el rango visible para obtener materiales altamente transparentes.

Existen también muchos trabajos sobre la preparación de estos óxidos inorgánicos en forma de películas delgadas o recubrimientos^{93,122-126}, especialmente la combinación de TiO_2 y CeO_2 , aunque las temperaturas requeridas para la obtención de alta absorbancia en el ultravioleta pueden alcanzar hasta los 700°C , haciendo inviable el uso de estos recubrimientos directamente sobre materiales de naturaleza orgánica. Sin embargo, también se han conseguido recubrimientos protectores de ultravioleta mediante la combinación de SiO_2 , TiO_2 y CeO_2 ¹¹² preparados mediante la técnica sol-gel y utilizando tratamientos de curado por debajo de 100°C . Estos recubrimientos fueron depositados directamente sobre materiales fotosensibles y se obtuvieron buenos resultados de protección frente a la radiación UV.

3.1.4.3 *Sistemas de protección UV de naturaleza orgánica.*

Las moléculas orgánicas utilizadas en protección UV presentan altos coeficientes de absorción en el rango del UV, siendo incoloras o prácticamente incoloras. Una de las propiedades más importante de estas moléculas es la inusual fotoestabilidad que presentan, aun siendo moléculas de naturaleza orgánica, debido a que poseen mecanismos muy rápidos y eficientes de disipación de la energía absorbida, que reducen la probabilidad de reacciones fotoquímicas. Uno de los tipos de moléculas absorbentes de UV más utilizados en protección son moléculas que presentan el mecanismo de disipación de la energía llamado mecanismo ESPT^{77,127-136} (*Excited State Intramolecular Proton Transfer*). Este mecanismo es el responsable de la alta fotoestabilidad que presentan estas moléculas, teniendo rendimientos de fotodegradación en el rango entre 10^{-7} y 10^{-6} . Esto es así ya que este proceso sucede en una escala de tiempo del orden de los picosegundos, reduciendo drásticamente la probabilidad de que sucedan reacciones fotoquímicas y por tanto fenómenos de degradación.

Estas moléculas contienen en su estructura química un grupo funcional ácido y un grupo funcional básico en una proximidad razonable, entre los que

existe un enlace de hidrógeno intramolecular. Entre las moléculas más comunes se encuentran las 2-hidroxibenzofenonas, salicilatos, 3-hidroxiflavonas, xantonas, triacinas y benzotriazoles, cuyas estructuras químicas se muestran en la Figura 3-7.

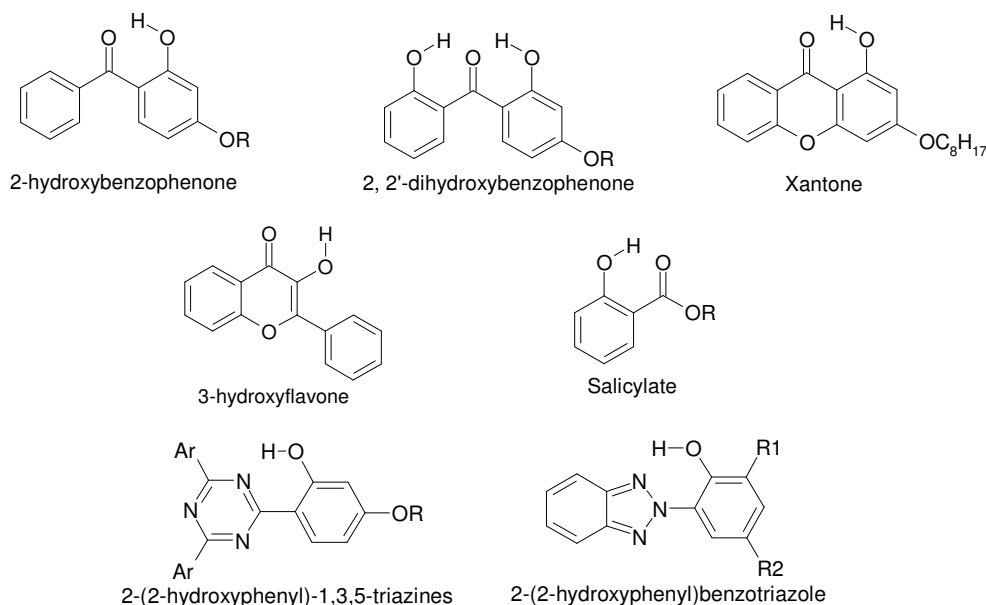


Figura 3-7. Ejemplos de estructuras químicas de moléculas absorbentes de UV, que disipan su energía mediante el mecanismo ESIPT.

El grupo ácido en estas moléculas es el grupo -OH del grupo fenólico. El aceptor básico suele ser o un átomo de nitrógeno de un heterociclo (para el caso de benzotriazoles y triacinas), o el átomo de oxígeno de un grupo carbonilo (para el caso de salicilatos, 2-hidroxibenzofenonas, 3-hidroxiflavonas y xantonas). A través del enlace de hidrógeno intramolecular entre estos dos grupos se forman anillos de cinco o seis átomos con geometría planar y que son la base del mecanismo ESIPT, como se muestra en la Figura 3-8.

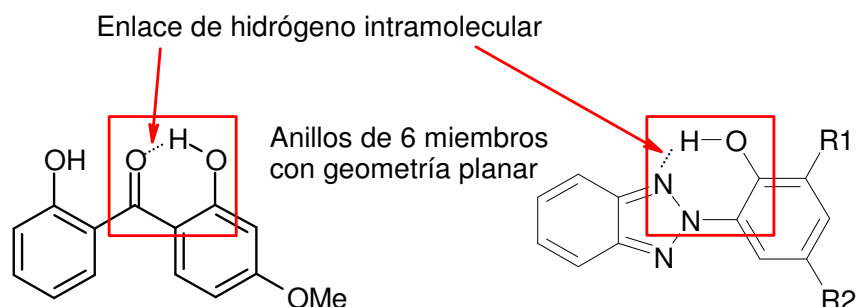


Figura 3-8. Enlace de hidrógeno intramolecular entre el grupo -OH del grupo fenólico y el átomo de oxígeno del grupo carbonilo en la molécula 2,2'-dihidroxi, 4-metoxibenzofenona y el nitrógeno del heteroátomo en el benzotriazol. Formación de un anillo de 6 miembros con geometría planar.

Al producirse la excitación de estas moléculas por absorción de energía, se produce un cambio en la distribución electrónica que genera un pronunciado aumento de acidez del grupo fenólico, que puede ser incluso de 7 unidades en el pK_a . Según la teoría de Förster^{77,127,130}, la velocidad de protonación de un especie básica, se puede incrementar entre 11 y 14 órdenes de magnitud en moléculas conteniendo grupos ácidos y básicos en una proximidad razonable, promocionando así una transferencia intramolecular del protón desde el grupo ácido hacia el grupo básico y dando lugar a una especie tautomérica en su primer estado excitado singlete (S'_1). En la mayoría de los casos esta especie tautomérica disipa su energía por un proceso no radiativo hacia su estado fundamental (S'_0). Una nueva transferencia protónica regenera el estado fundamental de la especie básica de la molécula absorbente de UV, como puede verse en la Figura 3-9.

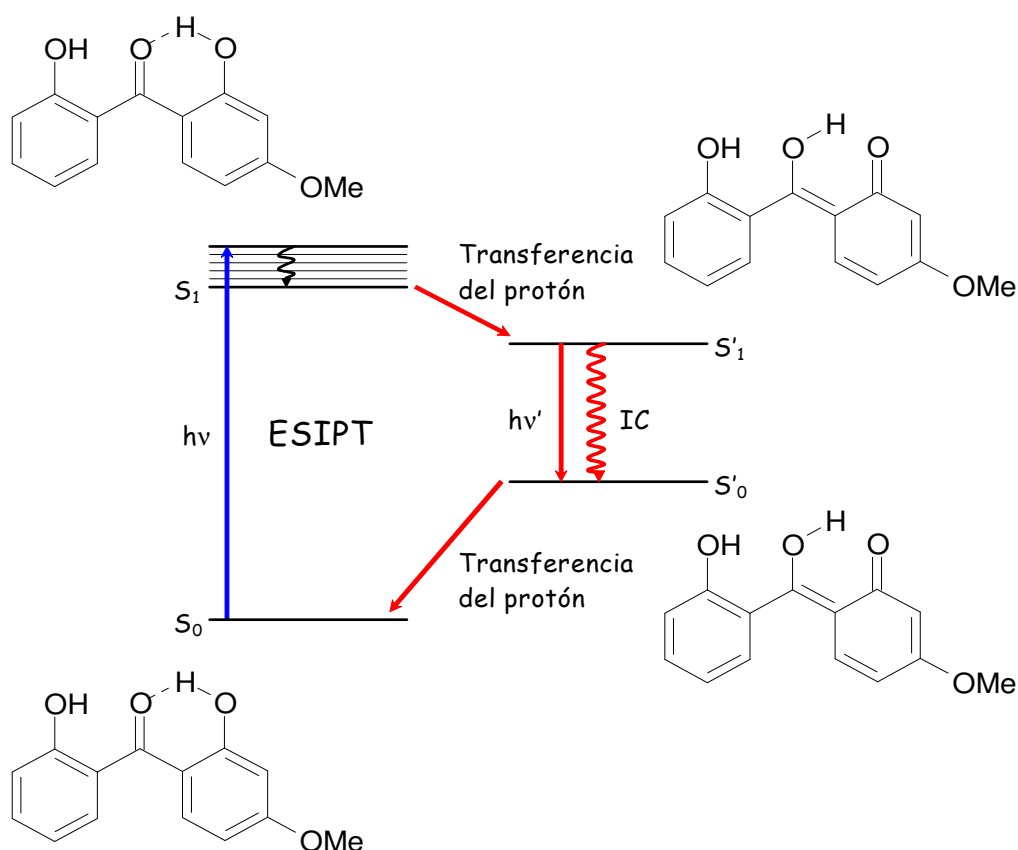


Figura 3-9. Mecanismo de disipación de la energía ESIPT (Excited State Intramolecular Proton Transfer).

En algunas moléculas como por ejemplo: 3-hidroxi-6-metoxifenilacetofenonas, salicilatos y xantonas, la disipación de la energía es acompañada por una emisión radiativa

desde el primer estado excitado hasta el estado fundamental de la molécula tautomérica. El desplazamiento de Stokes observado es inusualmente grande comparado con la mayoría de las moléculas orgánicas, ya que el cambio en la estructura implica una reducción en la diferencia de energía entre los estados electrónicos, como se ve en la Figura 3-9. Pero en protección UV es preferible no tener emisión fluorescente por parte de las moléculas, ya que podría producir efectos de fotosensibilización en el material que se busca proteger. Otras moléculas, como aquellas de la familia de la 2-hidroxibenzofenona, pueden disipar su energía a través de otros mecanismos después de la excitación a S_1 , incluyendo la formación de estados tripletes (T_1 y T'_1), aunque estos mecanismos no se conocen completamente⁷⁶.

El entorno en el que la molécula absorbente de ultravioleta se encuentra es el principal factor que afecta a la fotoestabilidad de la molécula, ya que las matrices polares o básicas¹³⁷⁻¹³⁹ son capaces de formar enlaces de hidrógeno intermoleculares con los grupos -OH del grupo fenólico de las moléculas AUV, impidiendo que el enlace de hidrógeno intramolecular se forme e impidiendo que el mecanismo ESIPT tenga lugar (Figura 3-10). La inhibición del mecanismo ESIPT es entonces acompañado por la aparición de fluorescencia y por un aumento de la fotoreactividad de las moléculas, y por tanto de su capacidad de sufrir reacciones fotoquímicas.

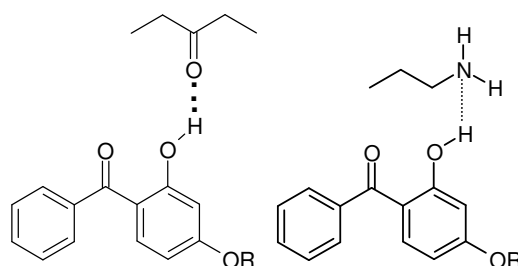


Figura 3-10. Formación de enlaces de hidrógeno intermolecular de la molécula 2-hidroxibenzofenona con un grupo funcional polar del entorno donde se encuentra la molécula.

En los benzotriazoles, la formación de un enlace de hidrógeno intermolecular con la matriz provoca además la pérdida de la geometría planar debido a la rotación del anillo fenólico alrededor del enlace nitrógeno-carbono como puede observarse en la Figura 3-11.

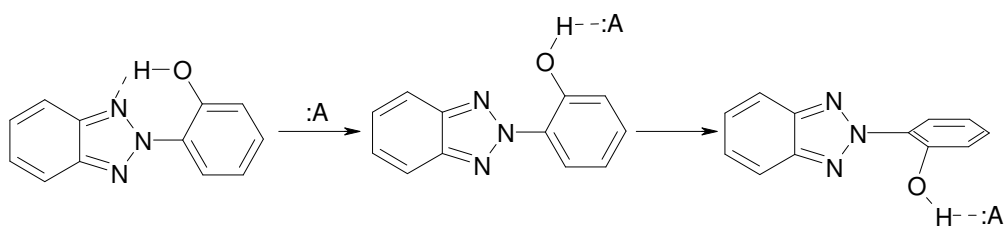


Figura 3-11. Pérdida de la geometría planar en la estructura del benzotriazol por la formación de un enlace de hidrógeno intermolecular con la matriz. :A = grupo aceptor básico.

Otro fenómeno que puede afectar a la fotoestabilidad de las moléculas es la naturaleza de la matriz en la que se encuentre dispersa. Si la matriz es de naturaleza orgánica, la irradiación con luz UV produce la generación de radicales libres que pueden atacar a la molécula absorbente de UV reduciendo su fotoestabilidad^{139,142}.

La propia estructura química de las moléculas¹⁴⁰⁻¹⁴² también es un factor importante en su fotoestabilidad. Por ejemplo, en el caso de la familia de las benzofenonas, un segundo grupo fenólico (2, 2'-dihidroxibenzofenona) mejora la fotoestabilidad con respecto a la molécula de un solo grupo fenólico (2-hidroxibenzofenona). En resonancia magnética nuclear se observa que los enlaces intramoleculares de hidrógeno son más débiles para el caso de la benzofenona con dos grupos fenólicos. Sin embargo, se cree que su fotoestabilidad es mayor debido a la doble posibilidad de fototautomerización.

Las moléculas vistas anteriormente pertenecen al grupo de las moléculas absorbentes de UV fenólicas, ya que el grupo ácido es un grupo fenol. Entre las moléculas AUV no fenólicas más importantes se encuentran las oxanilidas y los cianoacrilatos^{77,142}.

La disipación de la energía absorbida en oxanilidas se cree que también sucede a través del mecanismo ESIPT. En este caso el mecanismo transcurre gracias a una geometría trans-planar y la presencia de enlaces de hidrógeno intramoleculares entre el grupo carbonilo y los grupos imino. Una transferencia protónica desde el estado excitado de la molécula original da lugar a la creación de una especie tautomérica, lo cual disipa su energía de excitación por un proceso no radiativo (Figura 3-12).

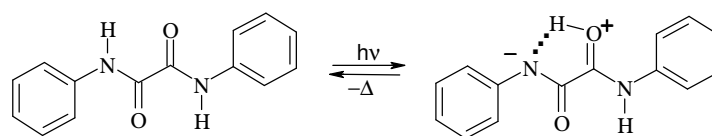


Figura 3-12. Mecanismo de disipación de la energía de una oxanilida.

Los cianoacrilatos también son moléculas que presentan una alta fotoestabilidad, considerando la ausencia de un mecanismo ESIPT de disipación de la energía. La excitación de la molécula da lugar a una especie con cargas separadas, que disipa su energía a través de rotaciones y vibraciones del enlace central (Figura 3-13).

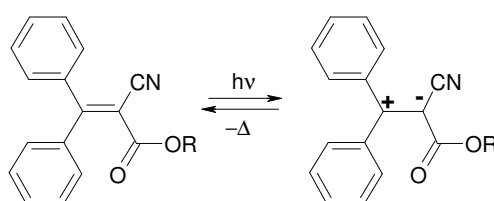


Figura 3-13. Mecanismo de disipación de la energía de un cianoacrilato.

3.1.4.4 Sistemas de protección UV de naturaleza híbrido orgánica-inorgánica

Es habitual la combinación de sistemas de protección UV de naturaleza orgánica e inorgánica buscando encontrar las mejores propiedades de cada material para optimizar las propiedades finales. Por ejemplo, se han utilizado matrices poliméricas para alojar nanopartículas de óxidos inorgánicos como TiO_2 ¹¹⁷. También se han preparado recubrimientos de naturaleza inorgánica donde se incorporan moléculas orgánicas que absorben la radiación UV¹⁴³, aunque con un éxito relativo, debido a que los recubrimientos inorgánicos presentan una porosidad limitada y no permiten alojar grandes cantidades de moléculas absorbentes de UV. Además, el espesor de las películas inorgánicas está también limitado, ya que espesores grandes en estos materiales implica tensiones mecánicas y por tanto posibles roturas y agrietamientos.

El método sol-gel permite la preparación de películas inorgánicas donde se pueden dispersar moléculas de naturaleza orgánica. Además, se puede modificar la matriz inorgánica mediante la introducción de grupos orgánicos que quedan unidos covalentemente a la matriz. La modificación orgánica de la matriz de sílice para producir matrices híbridas orgánica-inorgánicas permite aumentar la capacidad de estos materiales para albergar moléculas orgánicas,

debido a un incremento en la porosidad y a un mayor carácter orgánico que mejora la afinidad con las moléculas incorporadas. Además, el material es más flexible, lo que permite preparar recubrimientos con espesores mayores sin que se produzcan roturas o agrietamientos del recubrimiento.

3.1.5 Colorantes fluorescentes con aplicaciones ópticas

Los colorantes orgánicos se caracterizan por una fuerte banda de absorción en la región visible del espectro electromagnético así como bandas de emisión en forma de fluorescencia o fosforescencia al absorber la luz incidente (Diagrama de Jablonsky en la Figura 3-2). Debido a la cuantización de los movimientos de vibración y rotación de las moléculas de colorante, éstas presentan bandas de absorción y emisión anchas que las hacen altamente sintonizables para ser utilizados como láseres. Estas moléculas de colorante se han incorporado en matrices sólidas¹⁴⁴⁻¹⁴⁶ para eliminar los problemas asociados al disolvente y al colorante, como son los riesgos para la salud, la evaporación del disolvente o la posible contaminación.

Algunas de las aplicaciones más interesantes de estas moléculas son:

- Láseres de colorante de estado sólido¹⁴⁷⁻¹⁵⁰. La ventaja que ofrecen los colorantes orgánicos con respecto a otros medios activos es su alta sintonizabilidad, debido a que presentan bandas de emisión anchas.

- Aumento de la eficiencia de las células solares fotovoltaicas, mediante la fabricación de colectores o concentradores solares que incorporan películas luminiscentes fabricadas mediante la dispersión de colorantes en matrices sólidas. Un concentrador solar¹⁵¹⁻¹⁵³ basa su funcionamiento en que la luz del sol es absorbida por las especies luminiscentes, emitida isotrópicamente y guiada por reflexión interna total (TIR) hacia los laterales de la superficie del colector donde se encuentran las células solares, que transforman la luz del sol en energía eléctrica. Los materiales semiconductores utilizados en las células solares, habitualmente silicio, presentan su máxima eficiencia en un rango de longitudes de onda concreto. Por ello, en estos concentradores solares, se escogen colorantes cuyo máximo de emisión coincide con el rango de longitudes de onda de máxima eficiencia de materiales de las células solares. En ocasiones también se combinan colorantes con espectros de absorción y emisión en diferentes longitudes de onda que se encuentran solapados unos

con otros en un proceso que se denomina *photon cascade*, de modo que la energía absorbida por una molécula de colorante y posteriormente emitida, es absorbida por el siguiente. De este modo, se cubre un rango del espectro solar mucho más ancho. Esto permite reducir los costes de las células solares ya que permite reducir el tamaño de las mismas y evitar la utilización de sistemas de seguimiento del sol, debido a que estos colectores solares son capaces de captar luz difusa y luz directa, a diferencia de las células solares tradicionales.

-Sensores químicos y biológicos. La fotoluminiscencia de los colorantes es sensible a factores como el pH del ambiente, la presencia de contaminantes en el ambiente, moléculas de naturaleza biológica, etc. Por ejemplo, el colorante rodamina B sufre un proceso de desactivación de la fluorescencia (proceso *quenching*), es decir, de disminución de la intensidad de fluorescencia en presencia de NO₂, de modo que se puede determinar la concentración de este gas tóxico en el ambiente mediante el estudio de sus curvas de emisión de fluorescencia¹⁵⁴.

-En el campo de la fotónica integrada estos colorantes se utilizan en la fabricación de amplificadores ópticos de láser, que consisten en películas delgadas con propiedades de guías de onda dopadas con materiales fotoluminiscentes¹⁵³⁻¹⁵⁵. También se utilizan en la preparación de microcavidades ópticas, que aumentan tanto la emisión, como la absorción de luz en una región que contiene el material fotoluminiscente, debido al elevado confinamiento óptico proporcionado por la cavidad en dicha región, produciendo un aumento de la interacción luz-materia.

3.2 Recubrimientos protectores de UV preparados mediante el método sol-gel.

En este trabajo se han preparado recubrimientos protectores de UV mediante el método sol-gel dispersando moléculas absorbentes de UV (AUV) derivadas de la molécula de benzofenona (Tabla 3-3). La molécula de benzofenona (AUV1) se utiliza habitualmente como fotosensibilizador¹⁵⁶, ya que se conoce que esta molécula al ser excitada presenta una eficiencia del 100% de paso del primer estado excitado singlete a primer estado triplete mediante un cruce de sistemas, a partir del cual y debido a su largo tiempo de vida puede causar la excitación de moléculas próximas y por tanto la promoción de reacciones fotoquímicas. Por lo tanto, la molécula de benzofenona, pese a su absorción en el UV, no se utiliza como molécula protectora contra la radiación UV porque promueve reacciones fotoquímicas de sus moléculas vecinas y por tanto su fotodegradación. En cambio, las moléculas derivadas de la benzofenona que poseen un grupo hidroxilo en posición 2, presentan el mecanismo de disipación de la energía ESIPT debido a la formación del enlace de hidrógeno intramolecular entre el hidrógeno del grupo hidroxilo y el oxígeno del grupo carbonilo, por lo que muestran una alta fotoestabilidad bajo radiación UV, comparadas con la molécula de benzofenona o con la mayoría de las moléculas orgánicas.

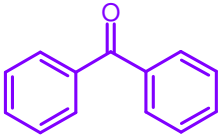
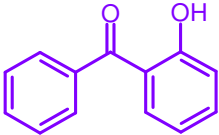
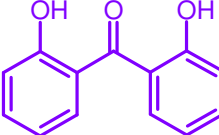
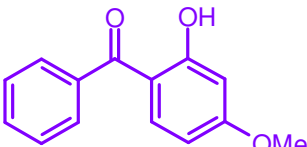
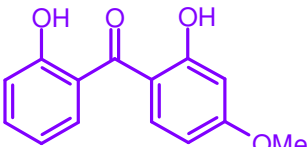
Benzofenona (AUV1)	2-hidroxibenzofenona (AUV2)	2,2'-dihidroxibenzofenona (AUV3)
		
2-hidroxí, 4-metoxibenzofenona (AUV4)	2, 2'-dihidroxí, 4-metoxibenzofenona (AUV5)	
		

Tabla 3-3. Estructura química de las moléculas absorbentes de UV

Estas moléculas de absorción UV han sido incorporadas en recubrimientos sol-gel híbridos de diferente composición para identificar aquellas formulaciones más adecuadas para obtener recubrimientos

protectores frente al UV altamente eficientes. Como fase previa, se han identificado los factores que afectan a su efectividad como recubrimientos protectores frente a la radiación UV, y que serán analizados en esta tesis doctoral:

1. El espectro de absorción

La efectividad de los recubrimientos protectores de UV depende de posición de las bandas de absorción y su intensidad. Una película protectora será más eficiente cuanto mayor porcentaje de radiación UV absorba evitando que alcance al sustrato o material que se está protegiendo. Por otro lado, la efectividad de una película absorbente de UV concreta será diferente dependiendo del tipo sustrato, ya que los sustratos pueden mostrar diferente fotosensibilidad según la longitud de onda de la radiación UV que les alcance. La intensidad de las bandas del recubrimiento protector de UV dependerá del coeficiente de extinción de las moléculas dispersas, y de su concentración en la matriz sol-gel. La posición de las bandas de absorción de la película dependerá de la molécula de absorción UV utilizada y del entorno que la rodea, ya que las bandas de absorción de las moléculas sufren desplazamientos solvatocrómicos en función de la polaridad del medio.

2. La fotoestabilidad de las moléculas absorbentes de UV.

Es necesario que las moléculas absorbentes de ultravioleta tengan una alta fotoestabilidad ya que van a estar directamente expuestas a la radiación ultravioleta durante largos períodos de tiempo. Debido a que estas moléculas presentan el mecanismo ESIPT de disipación de la energía, presentan muy alta fotoestabilidad, en comparación con otras moléculas orgánicas. Sin embargo, es necesario considerar el medio químico que rodea a la molécula, ya que medios con grupos polares capaces de formar enlaces de hidrógeno pueden interrumpir el enlace de hidrógeno intramolecular responsable del mecanismo ESIPT. La superficie de los poros de los materiales sol-gel donde se han incorporado las moléculas está formada por grupos silanoles ($\equiv\text{Si-OH}$), que han quedado sin reaccionar durante la etapa de condensación de la reacción sol-gel, y los grupos orgánicos modificadores de la matriz. En el caso de una matriz de sílice no modificada orgánicamente, la presencia de grupos $\equiv\text{Si-OH}$ puede romper el enlace de hidrógeno intramolecular, interrumpiendo el

mecanismo ESIPT y por tanto reduciendo la fotoestabilidad de las moléculas. En la Figura 3-14, se muestra una representación esquemática de dos tipos de poros de una matriz sol-gel. En la izquierda se muestra un poro no modificado orgánicamente, donde los grupos $\equiv\text{Si-OH}$ no condensados de la matriz podrían formar enlaces de hidrógeno con las moléculas AUV, dando lugar a la interrupción del mecanismo ESIPT. A la derecha se muestra un poro modificado orgánicamente con grupos feníles. Estos grupos apantallarían a los grupos $\equiv\text{Si-OH}$, protegiendo a la molécula y por tanto permitiendo que el mecanismo ESIPT tenga lugar. El efecto de la polaridad del medio en la fotoestabilidad de las moléculas absorbentes de ultravioleta será analizado en el apartado 3.2.2, donde se estudia el efecto de la composición de la matriz sol-gel sobre la fotoestabilidad de las moléculas.

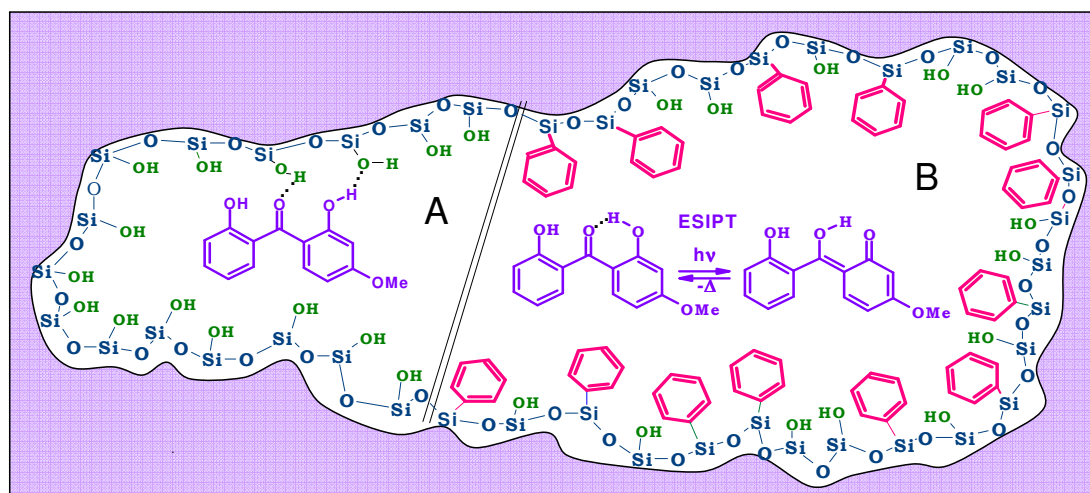


Figura 3-14. Representación esquemática de un poro de una película. A) Sílice sin modificar. B) película tipo híbrida con grupos feníles anclados en la superficie donde la molécula está encapsulada.

3. La estabilidad de las moléculas frente a desorción.

Es necesario que las películas absorbentes de UV mantengan sus propiedades durante largos períodos de tiempo y bajo condiciones climatológicas adversas. En verano, en algunas regiones del planeta se pueden alcanzar temperaturas de 50°C, aunque las temperaturas pueden ser mayores en superficies oscuras expuestas directamente al sol. Las moléculas dispersas en las películas sol-gel no se mantienen unidas directamente a la matriz mediante enlaces covalentes, sino por interacciones de tipo enlace de hidrógeno o fuerzas de dispersión. Al aumentar la temperatura estas moléculas pueden alcanzar suficiente energía

para vencer estas interacciones y abandonar la matriz. Este proceso de desorción de las moléculas será analizado en diferentes tipos de matrices (apartado 3.2.2), ya que el entorno químico donde se encuentre la molécula va a jugar un papel determinante. Por ejemplo, los grupos $\equiv\text{Si-OH}$ de la superficie de los poros de una matriz sol-gel pueden formar enlaces de hidrógeno con las moléculas absorbentes de UV. En cambio, la modificación de la matriz de sílice con grupos orgánicos apolares dará lugar a interacciones de tipo fuerzas de dispersión, que son de menor magnitud que los enlaces de hidrógeno. Así que se espera una mayor estabilidad de las moléculas frente a desorción en películas de carácter más polar.

3.2.1 Preparación de recubrimientos absorbentes de UV.

La preparación de los recubrimientos híbridos sol-gel se ha llevado a cabo utilizando el grupo orgánico fenil como modificador orgánico de la matriz y las moléculas absorbentes de UV mostrada en la Tabla 3-3. La composición molar de las películas se muestra en la Tabla 3-4.

Molécula	TEOS	PhTES	Etanol	H ₂ O	AUV	H ⁺
AUV1	0.6	0.4	2.0	1.8	0.05	0.085
AUV2	0.6	0.4	2.0	1.8	0.05	0.085
AUV3	0.6	0.4	2.0	1.8	0.05	0.085
AUV4	0.6	0.4	2.0	1.8	0.05	0.085
AUV5	0.6	0.4	2.0	1.8	0.05	0.085

Tabla 3-4. Composición molar del sol para las películas con diferentes moléculas absorbentes de UV.

Los espectros de absorción de las películas absorbentes de UV mostrados en la Figura 3-15a se han normalizado frente al espesor de las películas para mostrar la absorción real de cada molécula AUV dentro de la matriz y poder compararlas entre ellas. Para el caso de las moléculas AUV4 y AUV5 se aprecian dos bandas de absorción (Tabla 3-5) bien definidas, pertenecientes a las transiciones tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, propias de los compuestos insaturados y $n \rightarrow \pi^*$, presentes en compuestos insaturados con heteroátomos (en este caso, debido al grupo carbonilo)¹⁵⁶⁻¹⁵⁷ y que usualmente aparecen a longitudes de onda más largas que las $\pi \rightarrow \pi^*$. Las moléculas AUV5 muestran un alto coeficiente de absorción en comparación con el resto de las moléculas

AUV. Entre 250 y 270 nm se observan una serie de picos que pertenecen a la conocida estructura final vibracional de la banda secundaria de los compuestos bencénicos, perteneciente al grupo fenil con el que se ha modificado la matriz de sílice. En la Figura 3-15b se muestra el espectro de absorción de una película sol-gel modificada con el grupo fenil sin incorporar moléculas absorbentes de UV donde se observa la absorción debido al grupo fenil.

Las moléculas AUV2 y AUV3 muestran hombros de absorción, desde 300 nm hacia longitudes de onda más cortas, pertenecientes a la banda $\pi \rightarrow \pi^*$. Sin embargo la presencia de la banda de absorción del fenil impide determinar donde se encuentran sus máximos de absorción. La molécula de benzofenona AUV1 absorbe a longitudes de onda más cortas y su espectro queda completamente solapado con las bandas de absorción del fenil, por lo que es difícil estimar donde se encuentran sus máximos de absorción y además impide el estudio de su fotoestabilidad y estabilidad frente a desorción.

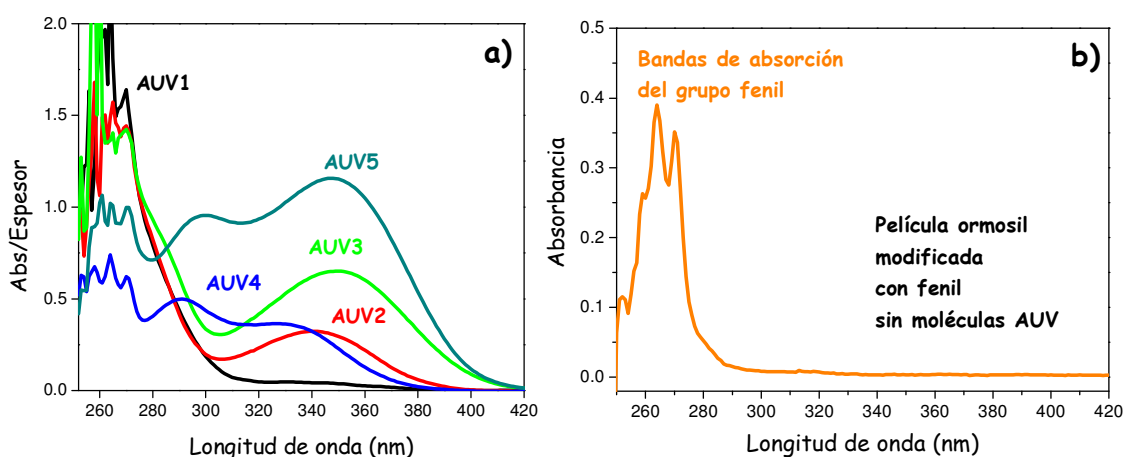


Figura 3-15. a) Espectros de absorción de las películas preparadas con las moléculas absorbentes de UV normalizadas con el espesor. b) Espectro de absorción de una película sol-gel modificada con el grupo fenil.

Muestras	λ_{\max} (nm)	λ_{\max} (nm)
	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
AUV1	---	---
AUV2	343	---
AUV3	349	---
AUV4	326	291
AUV5	347	299

Tabla 3-5. Bandas de absorción de las moléculas absorbentes de ultravioleta en las matrices sol-gel

El estudio de fotodegradación se llevó a cabo utilizando la lámpara de Xenon de 500 W con el montaje descrito en el apartado 2.2.3 del capítulo 2.

Las cinéticas de fotodegradación (Figura 3-16) y de desorción de las moléculas de los recubrimientos (Figura 3-17) se han determinado mediante la representación de la absorbancia medida en el máximo de absorción de la banda de longitudes de onda más largas (banda $n \rightarrow \pi^*$) de las moléculas absorbentes de UV con respecto al tiempo. También se ha representado la absorbancia normalizada y se han determinado los tiempos de degradación y desorción para el 30% de las moléculas absorbentes de UV con el objetivo de comparar la fotoestabilidad y estabilidad de las moléculas estudiadas frente a la desorción.

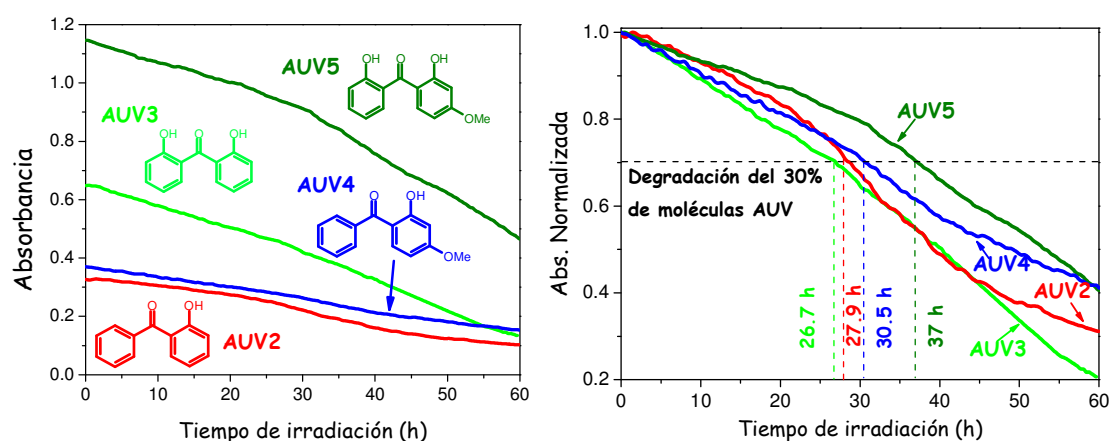


Figura 3-16. Cinéticas de fotodegradación de las películas absorbentes de ultravioleta. A la izquierda, se representa la absorbancia con respecto al tiempo de irradiación. A la derecha, la absorbancia normalizada con respecto al tiempo de irradiación.

Como se aprecia en la Tabla 3-6 donde se muestran los tiempos de degradación para el 30% de las moléculas, la molécula AUV5 es la que muestra una fotoestabilidad más alta comparada con el resto de las moléculas estudiadas. Dentro de la familia de las moléculas de benzofenona, esta molécula se ha encontrado especialmente fotoestable^{140,142} lo que se atribuye a la posibilidad de doble fototautomerización al tener otro grupo OH en posición 2'.

	AUV1	AUV2	AUV3	AUV4	AUV5
Degradación del 30% de moléculas (h)	----	27.9	26.7	30.5	37
Desorción del 30 % de moléculas (h)	----	42	66	79	104

Tabla 3-6. Tiempo de degradación y de desorción del 30% de las moléculas absorbentes de ultravioleta.

En las cinéticas de fotodegradación de las moléculas absorbentes de UV es necesario considerar el efecto de apantallamiento de la radiación UV que las moléculas más superficiales de la película producen sobre las interiores. La degradación a lo largo del espesor del recubrimiento sería inhomogénea y el sistema no obedecería solamente a cinéticas de orden cero o primer orden. Para el caso de recubrimientos altamente absorbentes o moléculas con un coeficiente de extinción alto, el factor de apantallamiento sería más determinante, y la velocidad de degradación de todo el conjunto de moléculas que forman la película sería menor. Los modelos matemáticos descritos en la literatura¹⁴⁰ sobre la degradación de moléculas absorbentes de UV en películas, encuentran cinéticas de orden cero o primer orden dependiendo de la absorbancia total de la película. En sistemas altamente absorbentes, sólo las capas más superficiales de la película participan en las reacciones fotoquímicas, ya que las moléculas de las capas más profundas están apantalladas, de modo que la pérdida de absorbancia es independiente de la absorbancia total del sistema, dando lugar a cinéticas de orden cero. En cambio, en películas poco absorbentes la luz que llega a todas las capas de la película es aproximadamente homogénea dando lugar a cinéticas de orden uno. De modo que, a medida que las moléculas van sufriendo fotodegradación, y por tanto se va reduciendo la absorbancia total de la película, se encuentran diferentes cinéticas de degradación, como parece ser el caso de las moléculas estudiadas.

En las cinéticas de desorción de las moléculas (Tabla 3-6) se observa que la mayor estabilidad frente a desorción es para la molécula AUV5, seguida de AUV3, AUV4 y AUV2. En este caso, las cinéticas de desorción responden a cinéticas bi-exponenciales, probablemente debido a la coexistencia de dos entornos químicos¹⁶⁷ diferentes en las matrices sol-gel preparadas, grupos silanoles ($\equiv\text{Si-OH}$) no condensados de la superficie de los poros y los grupos

feniles que interaccionan con las moléculas de manera diferente. La molécula con más masa molecular es la molécula de AUV5, que probablemente explica la mayor estabilidad frente a desorción de esta molécula en la matriz. Además, la existencia de dos grupos OH, en lugar de uno, aumenta la probabilidad de formar más enlaces de hidrógeno con los grupos $\equiv\text{Si-OH}$ de los poros, lo que reduciría la desorción de las moléculas.

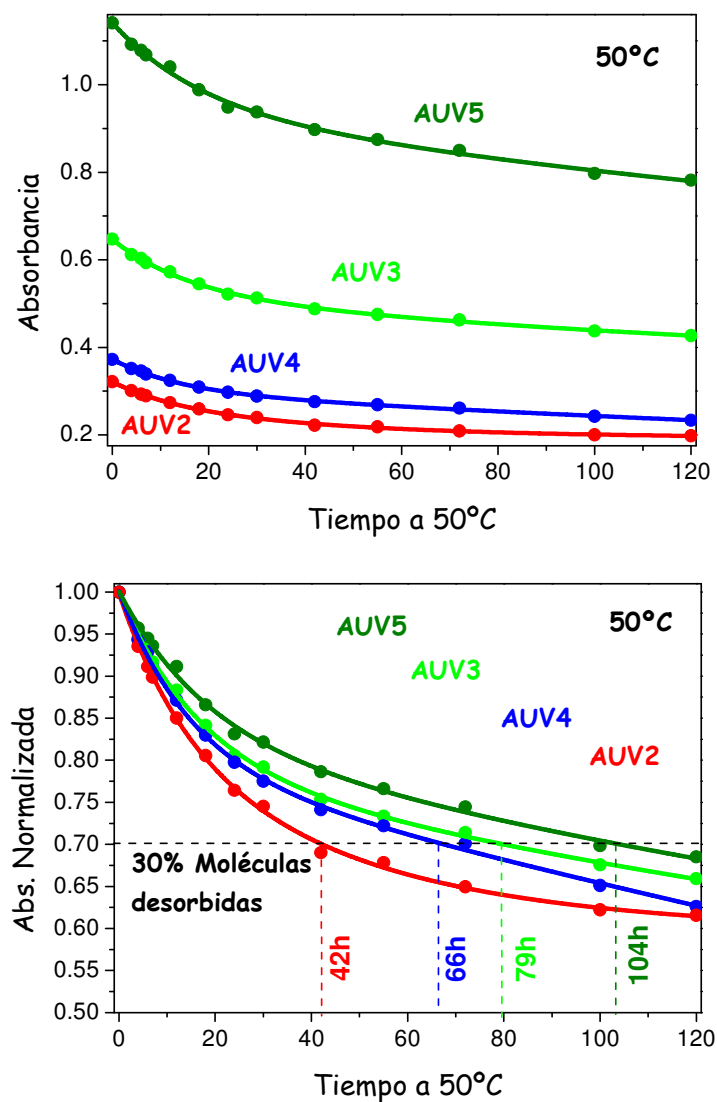


Figura 3-17. Cinéticas de desorción de las películas absorbentes de ultravioleta. Arriba, se representa la absorbancia con respecto al tiempo de estancia de las muestras a 50°C. Abajo, la absorbancia normalizada con respecto al tiempo de estancia de las muestras a 50°C.

3.2.1.1 Fotoestabilidad de las moléculas absorbentes de UV debido al mecanismo ESIPT

Para comprobar el efecto que la existencia del mecanismo ESIPT tiene sobre la fotoestabilidad de estas moléculas orgánicas se irradió una película dopada con moléculas AUV5 y otra con moléculas de un colorante orgánico fluorescente: la rodamina 6G, y se compararon sus cinéticas de degradación. En este caso, se redujo la irradiancia a 37 W/m^2 en el UVA, 10 W/m^2 en el UVB y 7 W/m^2 en el UVC para determinar con precisión la curva de degradación de las moléculas de rodamina 6G, ya que su degradación es mucho más rápida. Como se observa en la Figura 3-18, la molécula de colorante 6G está prácticamente degradada a las 60 horas. En cambio, la molécula AUV5 no ha sufrido cambios significativos en su absorbancia, confirmando la gran fotoestabilidad que presentan estas moléculas bajo radiación UV, debido a la existencia del mecanismo ESIPT. Para el 5% de las moléculas degradadas, la molécula AUV5 es 100 veces más fotoestable que la molécula de rodamina 6G.

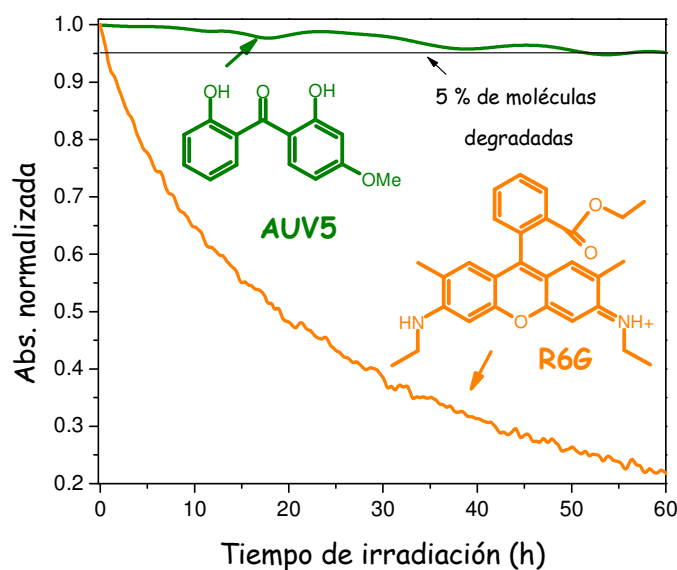


Figura 3-18. Comparación entre la degradación bajo radiación UV de las moléculas de rodamina 6G y las moléculas de AUV5 en una matriz híbrida sol-gel.

3.2.2 Efectividad de los recubrimientos protectores de UV en función de sus parámetros de preparación.

Teniendo en cuenta que la molécula AUV5 mostró la más alta fotoestabilidad y retención en la matriz de todas las moléculas estudiadas, así como un alto coeficiente de extinción en un rango amplio de longitudes de

onda, se seleccionó esta molécula para un estudio más profundo donde se determinó el efecto de los parámetros de preparación de las películas sobre sus propiedades y sobre la efectividad de los recubrimientos protectores de UV preparados, con el objetivo de mejorar las prestaciones de las películas absorbentes de UV y alcanzar un conocimiento más profundo de los materiales sol-gel.

Los parámetros de preparación de las películas que se han estudiado son la composición de la matriz, variando la concentración del grupo orgánico fenil así como la naturaleza del grupo orgánico modificador de la matriz, la concentración de moléculas absorbentes de UV en la matriz y el tiempo de hidrólisis del sol antes de la deposición de las películas. Se ha determinado el efecto que todos estos parámetros tienen sobre las bandas de absorción de las moléculas, su fotoestabilidad y estabilidad de las moléculas frente a la desorción. En este caso, el estudio de fotodegradación se llevó a cabo utilizando la lámpara de Xe-Hg de 200 W con el montaje descrito en el apartado 2.2.3 del capítulo 2.

3.2.2.1 Concentración del grupo orgánico fenil en la matriz

Se prepararon diferentes películas sol-gel variando la concentración del grupo orgánico fenil y manteniendo constante la concentración de moléculas absorbentes de ultravioleta AUV5 en la matriz, como se muestra en la Tabla 3-7.

Muestras	TEOS	PhTES	H ₂ O	Etanol	AUV5	H ⁺
Ph20	0.8	0.2	1.9	2.0	0.05	0.085
Ph40	0.6	0.4	1.8	2.0	0.05	0.085
Ph60	0.4	0.6	1.7	2.0	0.05	0.085
Ph80	0.2	0.8	1.6	2.0	0.05	0.085

Tabla 3-7. Composición molar de los soles utilizados para la preparación de las películas con diferentes concentraciones de grupo orgánico fenil en la matriz.

Las moléculas AUV5 muestran dos bandas de absorción (Figura 3-19) en la zona del ultravioleta, que corresponden a las bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ (a longitudes de onda más cortas) y $n \rightarrow \pi^*$ (a longitudes de onda más largas)¹⁵⁶⁻¹⁵⁷. A medida que aumenta la concentración de grupos fenil en la matriz se producen dos fenómenos relacionados con el diferente entorno químico que encuentra la

molécula: un desplazamiento batocrómico (desplazamiento hacia el infrarrojo) de las dos bandas de absorción y una tendencia de inversión de las bandas. La posición de la banda $n \rightarrow \pi^*$ en función de la relación molar fenil/Si en la matriz se muestra en la Figura 3-20.

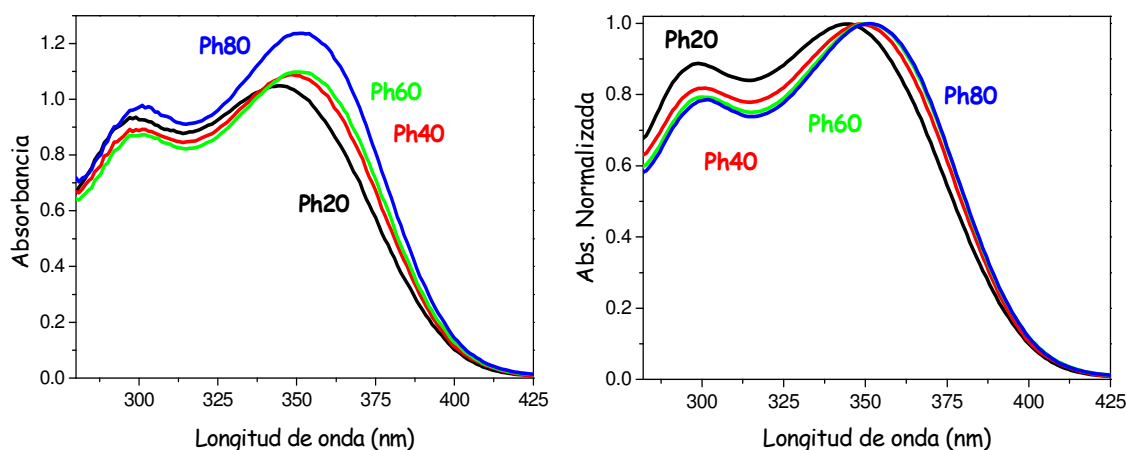


Figura 3-19. Espectros de absorción de las películas absorbentes de UV. A la izquierda, los espectros sin normalizar. A la derecha, los espectros normalizados.

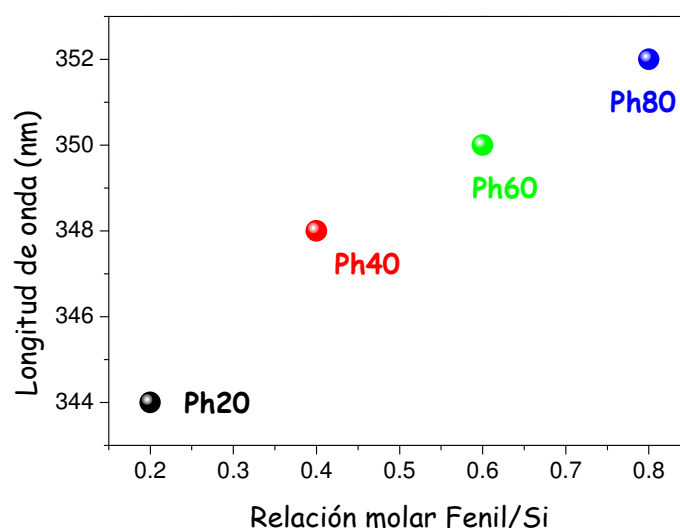


Figura 3-20. Posición de la banda $n \rightarrow \pi^*$ en función de la relación molar del grupo fenil en la matriz.

Los espectros de absorción de la molécula AUV5 disuelta en dos tipos de disolventes de polaridad conocida: etanol con un índice de polaridad de 5.2 y el éter de petróleo con un índice de polaridad de 0.1 se muestran en la Figura 3-21. Los máximos de absorción de las moléculas en las matrices sol-gel y en los disolventes analizados están recogidos en la Tabla 3-8, donde se aprecia un desplazamiento batocrómico de las dos bandas de absorción al reducirse el

carácter polar del disolvente, y una inversión de las bandas. Este mismo comportamiento es el observado al aumentar la concentración de grupos fenil en la matriz. Los poros de la matriz vítrea (sin modificar orgánicamente) están formados por grupos $\equiv\text{Si-OH}$ no condensados que confieren un entorno polar. Al introducir grupos fenil en la porosidad de la matriz, la polaridad de los poros disminuye, debido a que estos grupos, de un índice de polaridad mucho menor, apantallan a los grupos $\equiv\text{Si-OH}$ altamente polares de la superficie de los poros.

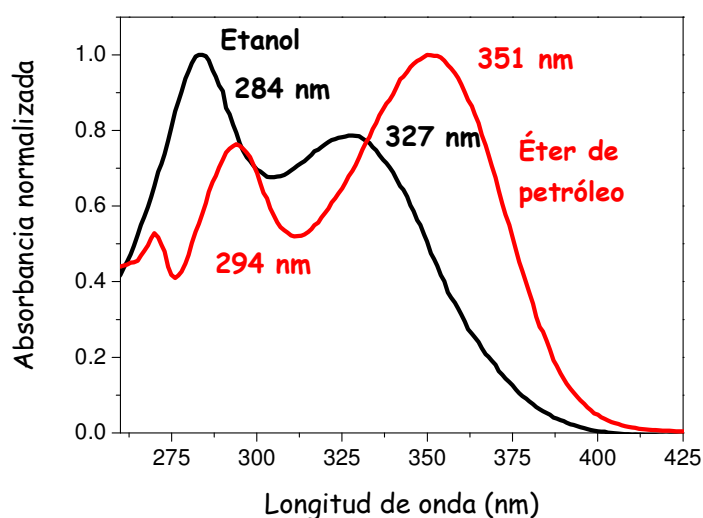


Figura 3-21. Espectros de absorción de la molécula AUV en etanol y en éter de petróleo.

Muestras	Relación Ph/Si	λ_{max} (nm) $n \rightarrow \pi^*$	λ_{max} (nm) $\pi \rightarrow \pi^*$	Espesor (μm)
Ph20	0.2	344	298	0.9
Ph40	0.4	348	299	1.1
Ph60	0.6	350	299	1.4
Ph80	0.8	352	301	1.7
Etanol	-----	327	284	-----
Éter de petróleo	-----	351	294	-----

Tabla 3-8. Bandas de absorción y espesor de las películas preparadas con diferentes relaciones molares Ph/Si y de las moléculas AUV en disolución.

En general, la teoría de los desplazamientos solvatocrómicos, es decir la teoría que explica los desplazamientos de las bandas de absorción de los compuestos orgánicos en diferentes entornos químicos, afirma que las bandas $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ sufren un desplazamiento hipsocrómico y batocrómico¹⁵⁶⁻¹⁵⁷, respectivamente, al aumentar la polaridad del entorno en el que se encuentran las moléculas. Sin embargo, se ha encontrado que para el caso de las

moléculas derivadas de la benzofenona el comportamiento para la banda $\pi \rightarrow \pi^*$ es opuesto al esperado teóricamente, debido a la formación de complejos a través de enlaces de hidrógeno entre los grupos cromóforos (los grupos orgánicos dentro de la molécula responsables de las bandas de absorción) de las moléculas derivadas de la benzofenona¹⁵⁸⁻¹⁵⁹ y el entorno en el que se encuentran. Concretamente, para el caso de la molécula estudiada: AUV5, la presencia de un entorno prótico (el caso del etanol o grupos $\equiv\text{SiOH}$) da lugar a la formación de complejos¹⁶⁰ a través de enlaces de hidrógeno entre el grupo carbonilo y el grupo hidroxilo de la molécula con las moléculas del disolvente, como se ve en la Figura 3-22.

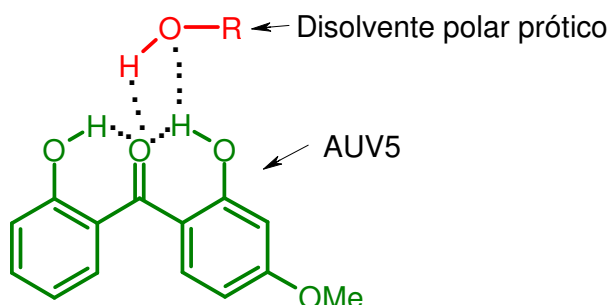


Figura 3-22. Molécula de AUV5 en un entorno polar prótico¹⁶⁰.

La contribución de la matriz sol-gel en el espectro de absorción de las películas absorbentes de UV se determinó preparando películas sol-gel con la misma concentración de grupos fenil, pero sin introducir moléculas AUV5 y se midieron sus espectros de absorción (Figura 3-23). Se observa una banda de absorción en la zona del ultravioleta entre 250-275, perteneciente a la estructura fina vibracional de la banda secundaria del grupo fenil, que además aumenta en intensidad al aumentar la concentración de grupos fenil en la matriz híbrida. Esta banda, también puede contribuir al efecto de protección de las películas absorbentes de UV, dependiendo del espectro de emisión de la luz con la que se irradian las muestras.

El espesor de las películas aumenta al incrementar la concentración de grupos fenil en la matriz, como se observa en la Tabla 3-8, debido a que la presencia de un grupo orgánico voluminoso, requiere más espacio de alojamiento, y además va a reducir por impedimento estérico el número de enlaces siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) que se puedan formar entre los grupos silanoles ($\equiv\text{Si-OH}$) dando lugar a estructuras más abiertas y menos densificadas.

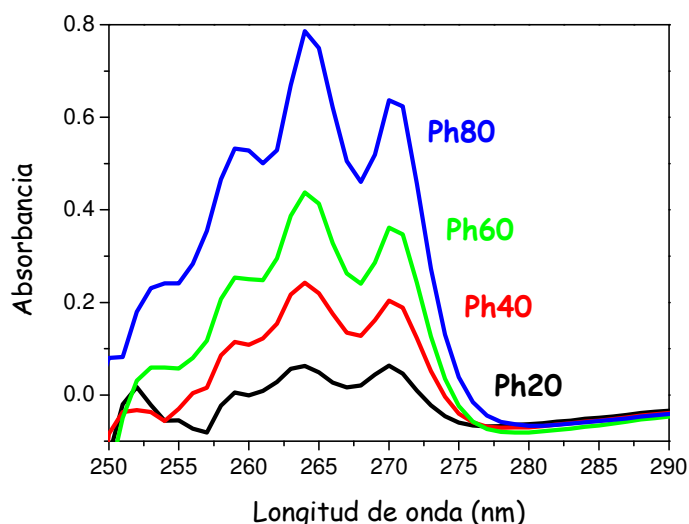


Figura 3-23. Espectros de absorción de películas híbridas preparadas con relaciones molares del grupo fenil: 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8

En las cinéticas de fotodegradación de los recubrimientos (Figura 3-24 y Tabla 3-9) se observa un fuerte aumento de la fotoestabilidad de las moléculas AUV5 al aumentar la concentración de grupos fenil en la matriz. Las moléculas que exhiben el mecanismo de disipación de la energía absorbida ESIPT, responsable de la alta fotoestabilidad de estas moléculas, presentan un enlace de hidrógeno intramolecular. En presencia de un medio polar prótico, éste forma enlaces de hidrógeno con la molécula (Figura 3-22), interrumpiendo el enlace de hidrógeno intramolecular y por tanto el mecanismo ESIPT. Esto produce la reducción en la fotoestabilidad de las moléculas. La introducción del grupo fenil en la matriz reduce la cantidad relativa de grupos $\equiv\text{Si-OH}$ en la superficie de los poros donde las moléculas absorbentes de UV están encapsuladas, provocando una disminución de la polaridad de la matriz y de la capacidad del medio para formar enlaces de hidrógeno y por tanto un aumento de la fotoestabilidad de la molécula. Un incremento de la concentración de grupos fenil en 4 veces, permite aumentar la fotoestabilidad de las moléculas por un factor de 2.7.

El desplazamiento de las bandas de absorción que encontramos en los espectros de absorción, también confirma que las moléculas encuentran diferente polaridad, según la matriz, y que ésta se reduce al aumentar la concentración de grupos fenil en la matriz.

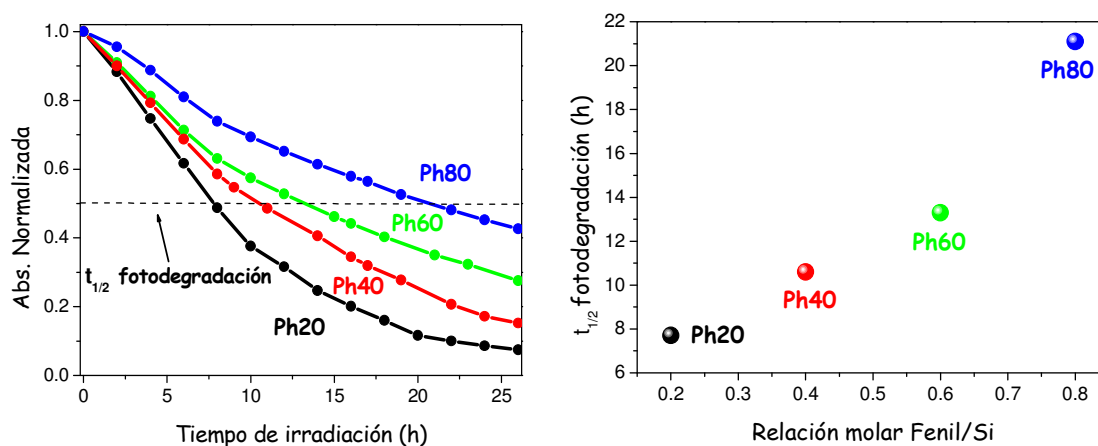


Figura 3-24. A la izquierda, fotodegradación de las moléculas AUV5 en las películas preparadas a partir de diferentes concentraciones del grupo fenil en la matriz. A la derecha, $t_{1/2}$ en función de la relación molar Fenil/Si en la matriz.

Muestras	Relación Ph/Si	$t_{1/2}$ (h) Fotodegradación	$t_{1/2}$ (h) Desorción
Ph20	0.2	7.7	---
Ph40	0.4	10.6	283
Ph60	0.6	13.3	40.6
Ph80	0.8	21.1	41.3

Tabla 3-9. Tiempo de vida medida de la fotodegradación y desorción de las moléculas en las películas con diferentes relaciones molares Ph/Si.

En los espectros de ^{29}Si de RMN mostrados en la Figura 3-25 y en los valores de los grados de condensación obtenidos de la deconvolución de los espectros (Tabla 3-10), se observa una fuerte disminución de las bandas correspondientes a los diferentes grados de condensación del alcóxido de silicio tetrafuncional, TEOS (Q_4 , Q_3 y Q_2) y un aumento de las bandas correspondientes al alcóxido de silicio trifuncional, PhTES (T_3 y T_2) al aumentar la concentración de grupo fenil en la matriz. Esto confirma la disminución de los grupos $\equiv\text{Si-OH}$ y el aumento de los grupos Si-Ph no hidrolizables, y por tanto, una disminución de la polaridad de las matrices al aumentar la cantidad de fenil.

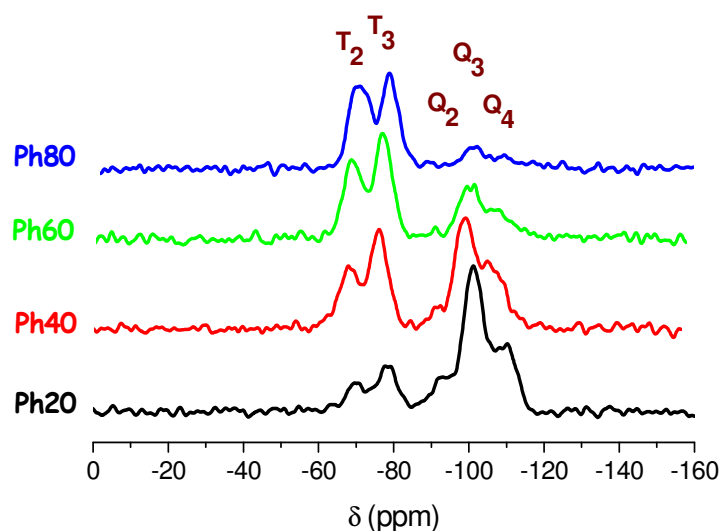


Figura 3-25. Espectros de ^{29}Si -RMN de muestras preparadas con diferentes concentraciones de grupos fenil en la matriz.

Muestra	Q ₄ (%)	Q ₃ (%)	Q ₂ (%)	T ₃ (%)	T ₂ (%)	ΣQx	ΣTx	C(%)
Ph20	27	46	14	2	11	87	13	85
Ph40	29	22	5	25	19	56	44	86
Ph60	11	23	3	35	28	37	63	90
Ph80	---	13	---	43	44	13	87	81

Tabla 3-10. Porcentaje del grado de condensación de los alcóxidos precursores de las matrices preparadas a partir de diferentes relaciones molares Ph/Si en la matriz.

Como se aprecia en las cinéticas de desorción de las moléculas a 50°C, que se muestran en la Figura 3-26 y en la Tabla 3-9, existe un aumento drástico de la estabilidad de las moléculas frente a la desorción al reducirse la concentración de grupos fenil en la matriz. Si reducimos a la mitad la concentración de grupos fenil en la matriz (de una relación molar Ph/Si de 0.8 a 0.4) aumentamos la estabilidad de las moléculas frente a la desorción por un factor de 7.

Para la película preparada con una relación molar Ph/Si de 0.2 prácticamente no hay desorción de las moléculas a 50°C. Para compararla con el resto de las películas se determinaron las cinéticas de desorción de las muestras Ph20 y Ph40 a 100°C (Figura 3-27). Reducir la relación molar Ph/Si de 0.4 a 0.2 implica aumentar en 24 veces la estabilidad de las moléculas frente a la desorción.

En matrices con mayor cantidad relativa de grupos $\equiv\text{Si-OH}$ en la superficie de los poros (menor concentración de grupos feniles), las moléculas AUV5 pueden formar enlaces de hidrógeno con estos grupos, interacciones que son de mayor magnitud que las interacciones de Van der Waals que tienen lugar entre las moléculas y el grupo fenil modificador de la matriz. Esto reduce la posibilidad de desorción de las moléculas en la matriz. Al mismo tiempo, la presencia de altas concentraciones de grupos fenil limita el entrecruzado de la matriz y lleva a la formación de estructuras más abiertas donde la desorción de las moléculas se produce más fácilmente.

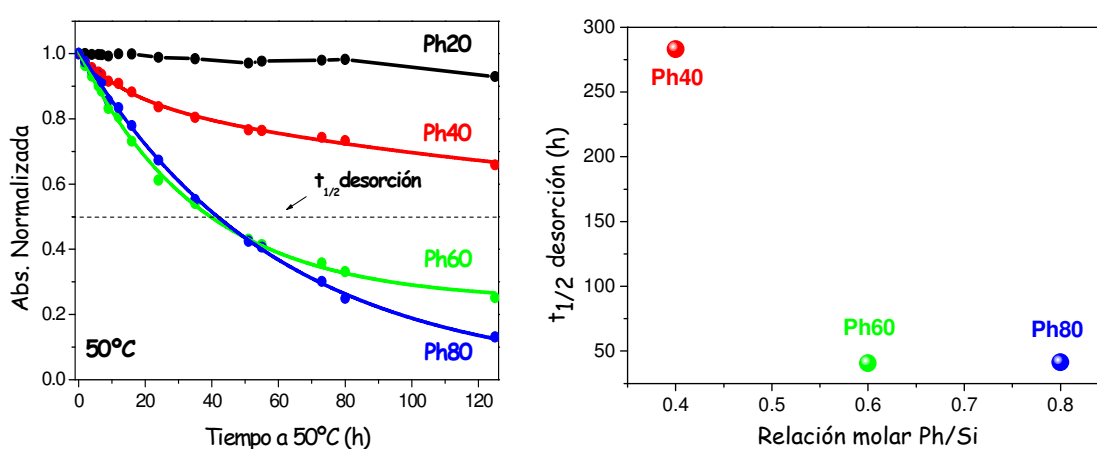


Figura 3-26. A la izquierda, cinéticas de desorción de las moléculas AUV5 de las matrices preparadas a partir de diferentes concentraciones de grupo fenil en la matriz a 50°C. A la derecha, $t_{1/2}$ desorción en función de la relación Ph/Si en la matriz.

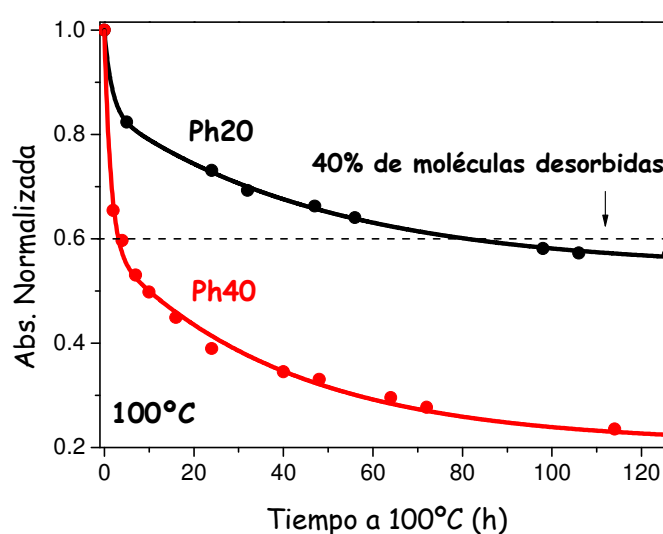


Figura 3-27. Cinéticas de desorción de las moléculas AUV5 de las matrices preparadas a partir de una relación molar Ph/Si de 0.2 (Ph20) y 0.4 (Ph40) a 100°C.

En los espectros de absorción de las películas a medida que se produce la desorción de las moléculas (Figura 3-28 y Figura 3-29) se observa que las bandas de absorción de las moléculas AUV5 se van desplazando hacia longitudes de onda más cortas y se va produciendo una inversión en las bandas, lo que implica que las moléculas que permanecen en la matriz sol-gel se encuentran en un entorno más polar. Esto confirma que son aquellas moléculas en entornos más polares, donde las moléculas están más fuertemente unidas por enlaces de hidrógeno y los poros tienen una estructura más cerrada, las que permanecen selectivamente en la matriz con respecto a las moléculas que se encuentren en entornos con mayor concentración de grupos fenil. El cambio observado en el espectro de absorción es más acusado para el caso de la película Ph20, modificada con la mitad de concentración de grupos feniles que la película Ph40.

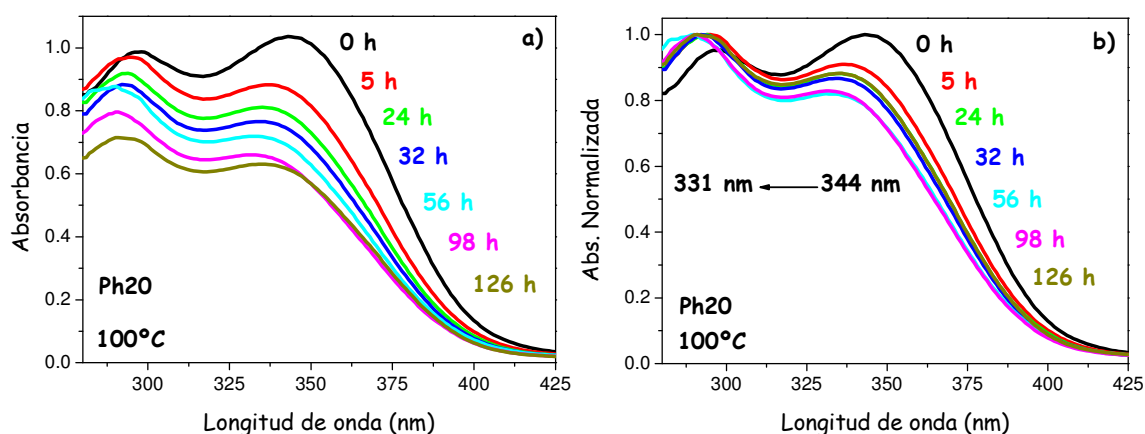


Figura 3-28. Espectros de absorción de la película con relación molar Ph/Si de 0.2 a diferentes tiempos de la muestra a 100°C. a) Sin normalizar, b) Normalizados

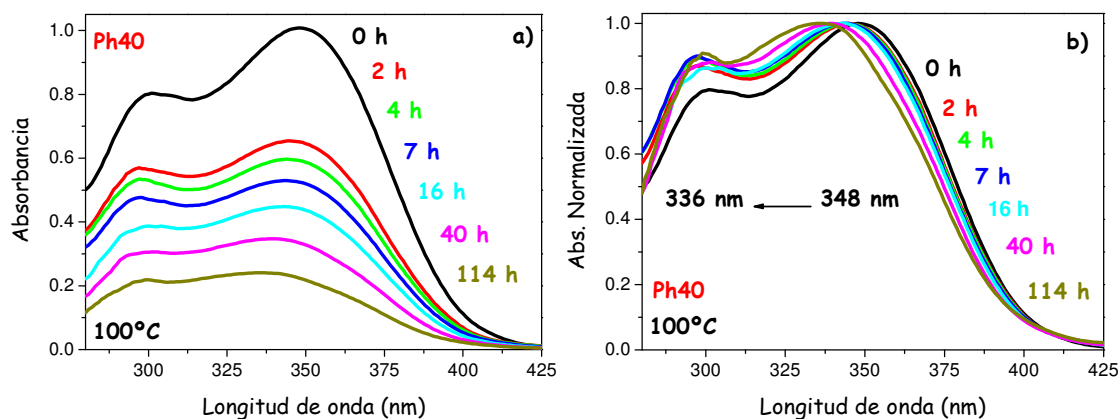


Figura 3-29. Espectros de absorción de la película con relación molar Ph/Si de 0.4 a diferentes tiempos de la muestra a 100°C. a) Sin normalizar, b) Normalizados

3.2.2.2 Naturaleza del grupo orgánico modificador de la matriz.

Se han preparado diferentes películas híbridas variando la naturaleza del grupo orgánico modificador de la matriz, cuyas estructuras químicas se detallan en el apartado 2.1.1, y manteniendo constante la concentración de moléculas absorbentes de ultravioleta AUV5. La composición molar de los soles utilizada para la preparación de las películas se muestra en la Tabla 3-7.

Muestras	Grupo orgánico	TEOS	PhTES	H ₂ O	Etanol	AUV5	H ⁺
Glymo40	Glicidoxipropil	0.6	0.4	1.8	2.0	0.01	0.085
Et40	Etil	0.6	0.4	1.8	2.0	0.01	0.085
pFPh40	Pentafluorofenil	0.6	0.4	1.8	2.0	0.01	0.085
Pr40	Propil	0.6	0.4	1.8	2.0	0.01	0.085
Ph40	Fenil	0.6	0.4	1.8	2.0	0.01	0.085
Bu40	Butil	0.6	0.4	1.8	2.0	0.01	0.085

Tabla 3-11. Composición molar de los soles utilizados para la preparación de las películas variando el grupo orgánico modificador de la matriz.

En este caso, la concentración de moléculas absorbentes de UV se bajó en cinco veces, con respecto a las películas preparadas a partir de diferentes concentraciones de fenil. Esto se debe a que algunas de estas matrices no admiten una concentración de moléculas tan alta como las matrices modificadas con grupo fenil, debido a una diferente afinidad con las moléculas AUV5. Cuando una matriz no admite más concentración de moléculas se produce la agregación de éstas en los poros y el resultado son películas translúcidas que no tienen funcionalidad. En este caso se escogió una relación molar AUV5/Si de 0.01.

Las matrices que mostraron más afinidad con las moléculas AUV5 fueron las matrices modificadas con grupos fenil y grupos pentafluorofenil, ya que permitieron incorporar las concentraciones de moléculas más altas. Ambas matrices admiten concentraciones muy similares. En cambio, la matriz modificada con el grupo etil es la que admite menores concentraciones de moléculas AUV5.

Los espectros de absorción de las películas se muestran en la Figura 3-30. Atendiendo a la posición de los máximos de absorción (Tabla 3-12 y Figura 3-31) de la molécula AUV5, la polaridad resultante se puede clasificar en el orden siguiente: Glymo40 > pFPh40 ~ Etil40 > Propil40 > Fenil40 > Butil40

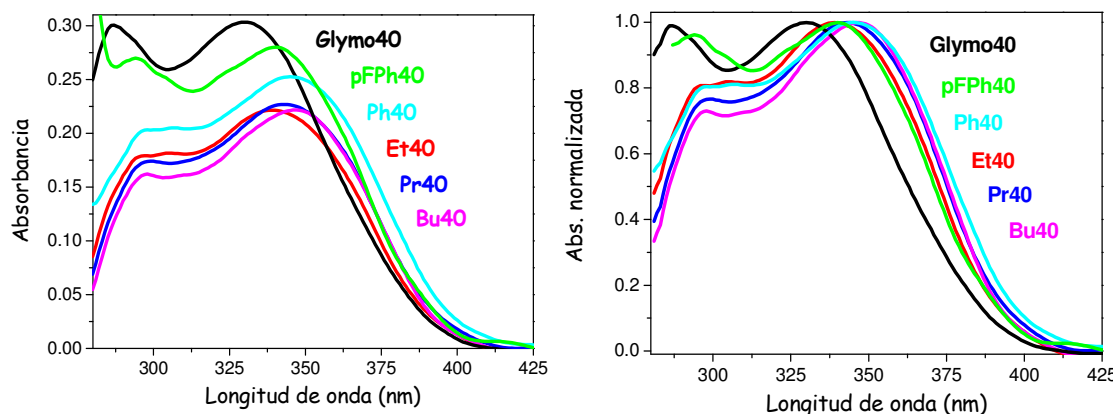


Figura 3-30. Espectros de absorción de las películas preparadas con diferentes sustituyentes orgánicos. A la izquierda, espectros sin normalizar. A la derecha, los espectros normalizados.

Entre los grupos orgánicos modificadores de la matriz utilizados, solamente los grupos glicidoxipropil y pentafluorofenil son capaces de formar enlaces de hidrógeno con la molécula AUV5, ya que en su estructura existen átomos de oxígeno y flúor respectivamente. La capacidad de apantallamiento que los grupos orgánicos modificadores tienen sobre los grupos $\equiv\text{Si-OH}$ de la superficie va a ser determinante en la polaridad resultante del entorno químico donde se encuentran las moléculas AUV5. Para los grupos orgánicos de estructura lineal, es decir etil, propil y butil, la polaridad resultante disminuye al aumentar el tamaño de la cadena, debido al aumento en la capacidad de apantallamiento sobre los grupos $\equiv\text{Si-OH}$. El grupo fenil, debido a que es un grupo muy voluminoso, también tiene una alta capacidad de apantallamiento sobre los grupos $\equiv\text{Si-OH}$ ¹⁶¹ de los poros.

Muestras	Grupo Orgánico	Espesor (μm)	λ_{max} (nm) $n \rightarrow \pi^*$	λ_{max} (nm) $\pi \rightarrow \pi^*$
Glymo40	Glicidoxipropil	3.0	330	287
Et40	Etil	1.4	339	---
pFPh40	Pentafluorofenil	1.6	339	294
Pr40	Propil	1.3	343	---
Ph40	Fenil	2.0	345	---
Bu40	Butil	1.6	347	---

Tabla 3-12. Películas preparadas con diferentes sustituyentes orgánicos

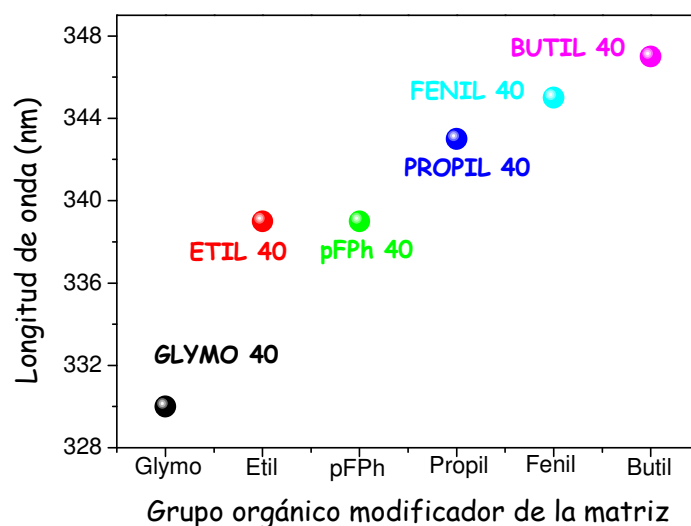


Figura 3-31. Posición de la banda $n \rightarrow \pi^*$ en función del tipo de sustituyente orgánico modificador de la matriz.

El espesor de la película depende fuertemente de la voluminosidad del grupo orgánico modificador de la matriz, como se observa en la Tabla 3-12.

La contribución que la matriz sol-gel tiene sobre el espectro de absorción de las películas absorbentes de UV se estudió mediante la preparación de película híbridas sol-gel con la misma concentración de grupos orgánicos, pero sin incorporar las moléculas AUV5 y se midieron sus espectros de transmisión (Figura 3-32). No existen bandas de absorción en el rango de longitudes de onda medido, excepto para el caso de grupo fenil, por lo que se puede decir que la matriz no contribuye a las propiedades de protección de las películas.

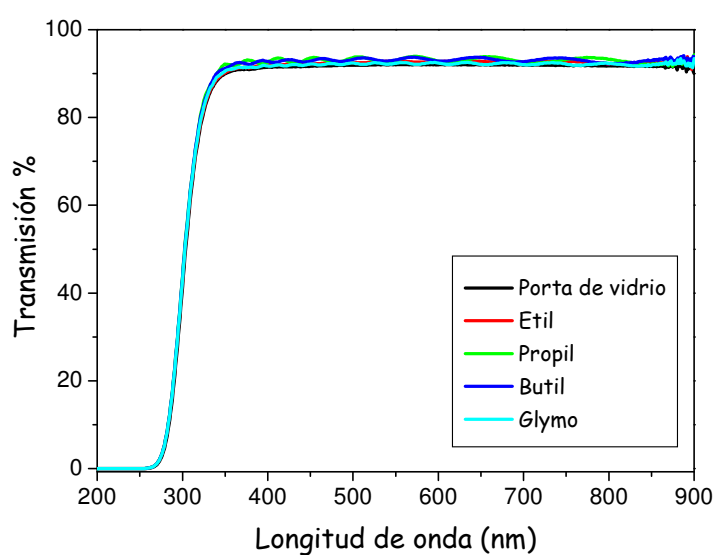


Figura 3-32. Espectros de transmisión de las películas híbridas orgánica-inorgánicas preparadas con diferentes tipos de modificadores orgánicos.

Con respecto a las cinéticas de fotodegradación de las moléculas (Figura 3-33 Tabla 3-9) de forma general se observa que las moléculas alojadas en matrices de polaridad resultante menor presentan mayor fotoestabilidad, que aquellas con mayor polaridad. Esto es coherente con lo observado hasta ahora, ya que las estructuras más polares, capaces de formar enlaces de hidrógeno con las moléculas AUV5 pueden inhibir el mecanismo ESIPT, lo que va en detrimento de la fotoestabilidad de las moléculas. La menor fotoestabilidad encontrada para el grupo etil con respecto a los otros dos grupos apolares de cadena lineal (Propil y Butil) confirma la poca efectividad que presentan estos grupos apantallando a los grupos $\equiv\text{Si-OH}$ de los poros de la matriz.

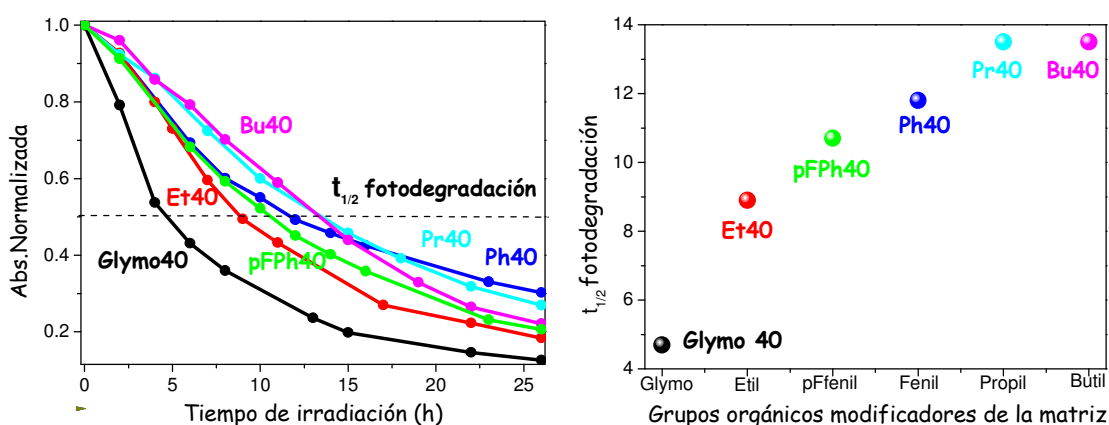


Figura 3-33. A la izquierda, cinéticas de fotodegradación de las moléculas AUV5 en películas híbridas preparadas a partir de diferentes tipos de grupos orgánicos modificadores. A la derecha, $t_{1/2}$ de fotodegradación vs. a la naturaleza del grupo orgánico en la matriz.

Muestras	Grupo orgánico	$t_{1/2}(\text{h})$ Fotodegradación	$t_{1/2}(\text{h})$ Desorción
Glymo40	Glicidoxipropil	4.7	1.42
Et40	Etil	8.9	22.2
pFPh40	Pentafluorofenil	10.7	----
Pr40	Propil	11.8	1.7
Ph40	Fenil	13.5	27.0
Bu40	Butil	13.5	1.1

Tabla 3-13. Tiempo de vida medida de la fotodegradación y desorción de las moléculas en las películas híbridas preparadas con diferentes grupos orgánicos modificadores.

La mayor estabilidad frente a desorción (Figura 3-34) se encontró para la matriz modificada con pentafluorofenil, seguido de la matriz modificada con

fenil y etil. En las matrices modificadas con propil, butil y glymo las moléculas muestran una alta desorción a 100°C.

La estabilidad de las moléculas frente a la desorción en las diferentes matrices depende de las interacciones que éstas presenten con el entorno químico donde se encuentren encapsuladas y de la estructura final de la matriz. Para los grupos orgánicos que no tienen átomos en su estructura capaces de formar enlaces de hidrógeno con las moléculas, el orden de estabilidad frente a la desorción que presentan las moléculas es: Fenil40 > Etil40 > Propil40 > Butil40. Las fuerzas de atracción que van a existir entre estos grupos orgánicos y las moléculas orgánicas AUV5 son fuerzas de dispersión. En general, la magnitud de estas fuerzas aumenta con la polarizabilidad de las moléculas participantes y la masa molecular. La polarizabilidad es la facilidad que presenta una molécula para distorsionar su distribución electrónica. Por lo general, cuanto mayor es el número de electrones y más difusa es la nube electrónica en la molécula mayor es su polarizabilidad. Esto sucede en los sistemas con orbitales π deslocalizados (sistemas conjugados), donde los electrones no están ligados a un átomo, sino que se mueven a lo largo del sistema de orbitales deslocalizados con libertad. Esto explica la mayor estabilidad de las moléculas en la matriz modificada con el grupo fenil, cuya estructura de sistema π deslocalizado le otorga una alta polarizabilidad. La mayor estabilidad frente a desorción encontrada para el caso de la matriz modificada con etil se explica en base a la menor efectividad de apantallamiento que produce este grupo sobre los grupos $\equiv\text{Si-OH}$.

La formación de una estructura abierta debido a la voluminosidad del grupo orgánico glicidoxipropil parece ser el factor predominante para el caso de la matriz modificada con este grupo orgánico, ya que la estabilidad de las moléculas frente a la desorción es muy baja considerando la presencia en su estructura de un átomo de oxígeno con el que las moléculas podrían formar enlaces de hidrógeno.

La alta estabilidad frente a desorción de las moléculas AUV5 para el caso de la matriz modificada con pentafluorofenil se puede explicar en base a que presenta un sistema π deslocalizado que le otorga una alta polarizabilidad, como en el caso del grupo fenil y la presencia de átomos de flúor en su estructura que pueden formar enlaces de hidrógeno con las moléculas, aunque

esto parece ser menos determinante que en el caso de la matriz modificada con el grupo glicidoxipropil, si se comparan los espectros de absorción de las moléculas o su fotoestabilidad. Otra posible explicación para la alta estabilidad frente a desorción mostrada por las moléculas en esta matriz es la formación de estructuras de porosidad más cerradas¹⁶² debido a la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos $\equiv\text{Si-OH}$ de los poros de la matriz y los átomos de flúor de la estructura del grupo pentafluorofenil.

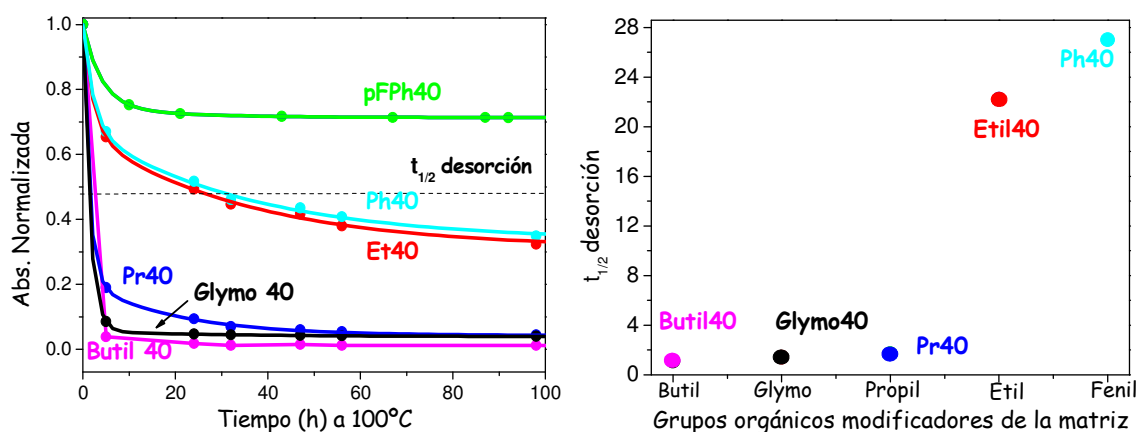


Figura 3-34. A la izquierda, cinéticas de desorción de las moléculas de las matrices preparadas a partir de diferentes grupos orgánicos modificadores de la matriz. A la derecha, $t_{1/2}$ en función de la relación Ph/Si en la matriz.

3.2.2.3 Concentración de moléculas absorbentes de UV en la matriz.

La concentración de moléculas absorbentes de ultravioleta en la matriz es un factor fundamental para la efectividad de las películas absorbentes, ya que una mayor concentración de moléculas da lugar a películas más absorbentes y por tanto con una mayor efectividad de protección frente a la radiación UV.

La cantidad de moléculas absorbentes de ultravioleta que una matriz sol-gel admite depende de su naturaleza. Una matriz de sílice, de naturaleza exclusivamente inorgánica, permite incorporar muy pequeñas concentraciones de moléculas dando lugar a películas muy poco absorbentes, debido a su baja porosidad y baja afinidad con las moléculas orgánicas. En cambio la modificación de estas matrices con grupos orgánicos, permite incrementar notablemente la concentración de moléculas en la matriz dando lugar a películas altamente absorbentes en el ultravioleta y con muy buenas

propiedades ópticas, llegando a relaciones molares AUV5/Si de hasta 0.2, lo que implica dos moléculas de AUV5 por cada diez átomos de silicio.

En esta sección se ha determinado la máxima concentración de moléculas que admiten las diferentes matrices modificadas con diferentes concentraciones del grupo fenil. Cuando la matriz no admite más moléculas, éstas se agregan en los poros y da lugar a películas translúcidas sin funcionalidad. La relación molar grupos Ph/Si en la matriz se varió desde 0.2 hasta 0.4 y se introdujeron diferentes concentraciones de moléculas AUV5, como se observa en la Tabla 3-14 (se marca en verde aquellas películas que no mostraron agregación de las moléculas en los poros). El aumento de grupos fenil en la matriz, permite aumentar enormemente la concentración de moléculas AUV5. Por ejemplo, el aumento en relación molar Ph/Si de 1.25 veces, permite incorporar el doble de moléculas absorbentes de ultravioleta en la matriz. Esto permite preparar películas altamente absorbentes de ultravioleta y por tanto muy efectivas como protectoras contra la radiación UV.

R. Molar (Ph/Si)	R. Molar (AUV5/Si)			
	0.05	0.1	0.15	0.2
0.2	✓	×	×	×
0.25	✓	✓	×	×
0.3	✓	✓	✓	✓
0.4	✓	✓	✓	✓

Tabla 3-14. Solubilidad de las moléculas AUV5 en las películas híbridas sol-gel preparadas a partir de diferentes concentraciones de grupo fenil.

Para el estudio de los parámetros que afectan a la efectividad de los recubrimientos se han preparado diferentes películas sol-gel variando la concentración de las moléculas AUV5 y manteniendo constante la concentración del grupo orgánico fenil en la matriz (Tabla 3-15). La concentración de moléculas AUV5 se ha llegado a incrementar en un total de veinte veces con respecto a la de más baja concentración.

Muestras	TEOS	PhTES	H ₂ O	Etanol	AUV5	H ⁺
AUV5-001	0.6	0.4	1.8	2.0	0.01	0.085
AUV5-005	0.6	0.4	1.8	2.0	0.05	0.085
AUV5-010	0.6	0.4	1.8	2.0	0.10	0.085
AUV5-020	0.6	0.4	1.8	2.0	0.20	0.085

Tabla 3-15. Composición molar de las películas preparadas con diferentes concentraciones de moléculas AUV5.

La absorbancia de las películas se muestra en la Figura 3-35, donde se observa un aumento notable en la intensidad de absorción a medida que aumenta la concentración de moléculas AUV5 en la matriz. La absorbancia en el máximo de absorción para el caso de la película preparada con una relación molar AUV5/Si de 0.2 es de 2.3, lo que implica una reducción en la transmisión de la luz a esa longitud de onda de un 99.5%.

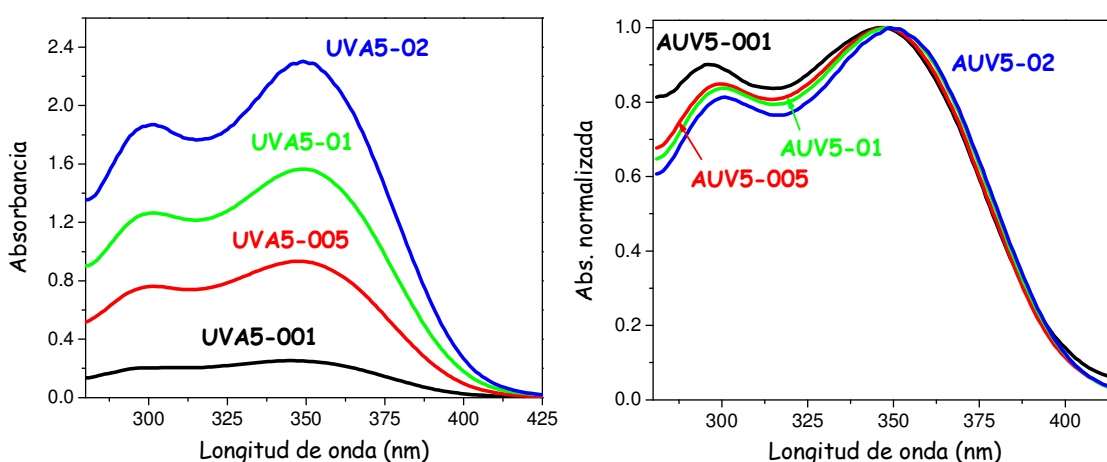


Figura 3-35. Espectros de absorción de las películas con diferentes concentraciones de moléculas AUV. A la izquierda, los espectros sin normalizar. A la derecha, los espectros normalizados.

Muestras	Relación Ph/Si	λ_{max} (nm) $n \rightarrow \pi^*$	λ_{max} (nm) $\pi \rightarrow \pi^*$	Espesor (μm)
AUV5-001	0.01	344	296	2.0
AUV5-005	0.05	347	299	1.5
AUV5-01	0.1	348	299	1.3
AUV5-02	0.2	349	300	1.0

Tabla 3-16. Películas preparadas con diferentes concentraciones de moléculas AUV5.

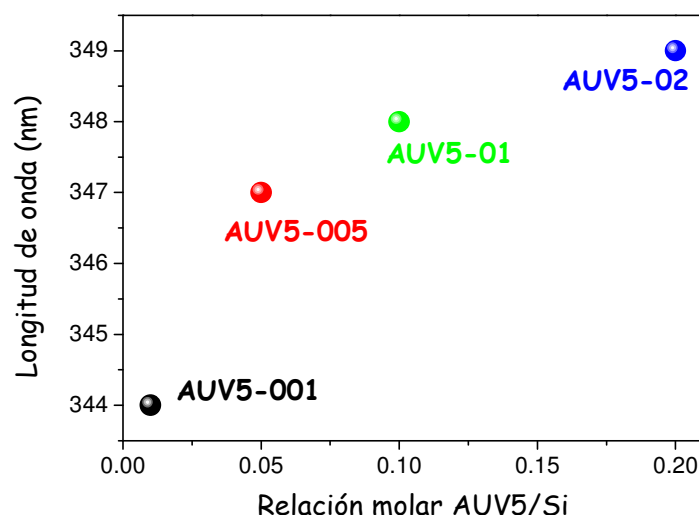


Figura 3-36. Posición de la banda $n \rightarrow \pi^*$ en función de la relación molar AUV5/Si.

La concentración de moléculas AUV5 también afecta al espesor de las películas, que disminuye al aumentar la cantidad moléculas AUV5 introducidas en la matriz. Esto es debido a un proceso de dilución del sol como consecuencia de la mayor cantidad de disolvente utilizado, ya que las moléculas AUV5 se incorporan al sol disueltas en etanol. Se normalizó la absorbancia con el espesor de las películas y se observó un aumento lineal de la intensidad de absorción con la concentración de moléculas en la matriz, como se muestra en la Figura 3-37, cumpliendo la ley de Lambert-Beer.

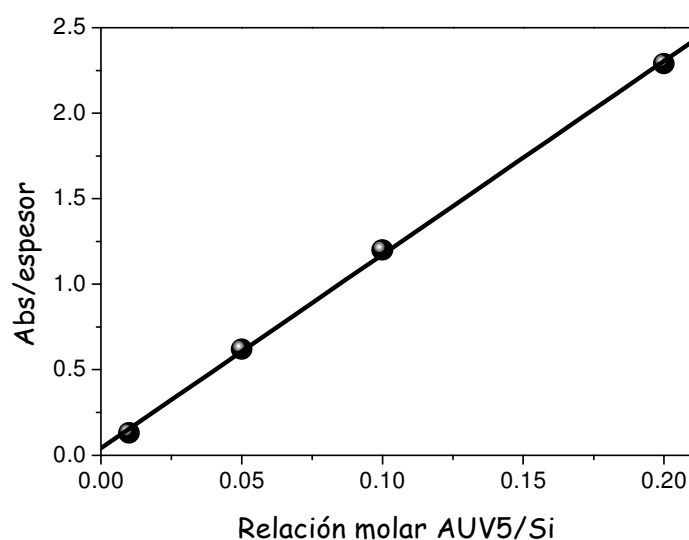


Figura 3-37. Absorbancia normalizada en el máximo de absorción frente al espesor en función de la relación molar AUV5/Si.

Se observaron cambios en las bandas de absorción (Figura 3-36) de las moléculas, relacionados con cambios en la polaridad del entorno en el que se encuentran. A medida que aumenta la concentración de moléculas en la matriz, los máximos de absorción se desplazan hacia longitudes de onda más largas y baja en intensidad la banda $\pi \rightarrow \pi^*$ (Tabla 3-29 y Figura 3-36). Estos cambios en los espectros de absorción indican que a medida que aumenta la concentración de moléculas en la matriz, la polaridad del entorno en el que las moléculas se encuentran se reduce. Esto puede ser debido a dos fenómenos:

a) A medida se aumenta la concentración de moléculas en las películas, aumenta el número de moléculas en los poros y por tanto crece el número de moléculas que se encuentran apantalladas por sus vecinas de los grupos polares $\equiv\text{Si-OH}$ no condensados de la superficie.

b) La introducción de altas concentraciones de moléculas AUV5 puede afectar a las reacciones de hidrólisis y condensación y por tanto a la estructura química final de la película. Hay que considerar que hemos preparado películas en las que se ha aumentado la concentración de moléculas hasta en 20 veces.

Al elevar la concentración de moléculas AUV5 en la matriz se incrementa el porcentaje de grupos Si-Fenil no hidrolizables unidos a la matriz (bandas T), como se observa en los espectros de ^{29}Si -RMN (Figura 3-38) y en el cálculo del porcentaje del grado de condensación de la matriz (Tabla 3-17). Por tanto al aumentar la concentración de moléculas AUV5 se produce una disminución en la polaridad resultante del entorno que rodea a las moléculas, lo que explica el efecto encontrado en los espectros de absorción de las moléculas.

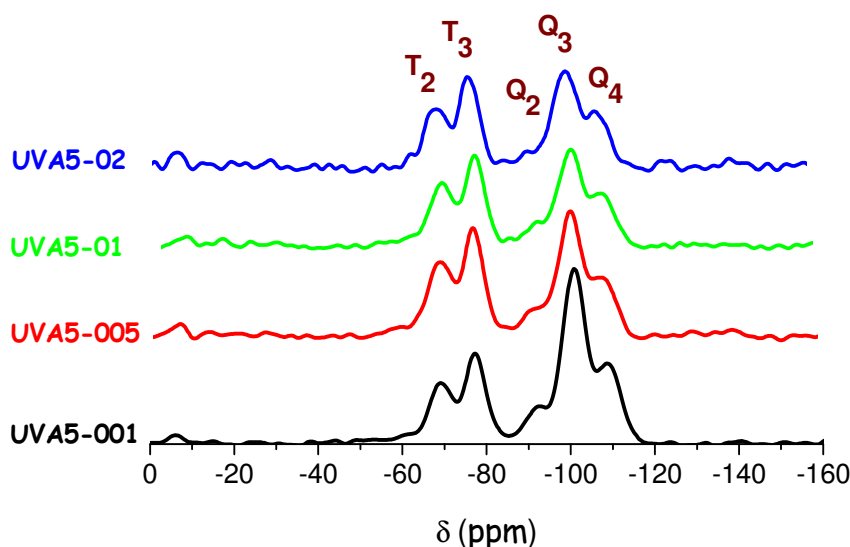


Figura 3-38. Espectros de ^{29}Si -RMN de muestras preparadas con diferentes concentraciones de moléculas AUV5 en la matriz.

Muestra	Q ₄ (%)	Q ₃ (%)	Q ₂ (%)	T ₃ (%)	T ₂ (%)	ΣQx	ΣTx	C(%)
Ph40-001	18.3	39.8	8.0	20.3	13.5	66.1	33.9	81.5
Ph40-005	14.7	32.0	7.0	27.6	18.6	53.8	46.2	81.2
Ph40-010	15.8	29.5	7.6	27.6	19.4	52.9	47.1	81.3
Ph40-020	17.8	30.0	5.0	28.7	18.4	52.8	47.2	83.0

Tabla 3-17. Porcentaje del grado de condensación de los alcóxidos precursores de las matrices preparadas a partir de diferentes concentraciones de moléculas AUV5 en la matriz.

Las cinéticas de degradación de las moléculas se muestran en la Figura 3-40, donde se observa un pequeño aumento de la fotoestabilidad a medida que aumenta la cantidad de colorante en la matriz, excepto para la relación molar AUV5/Si de 0.01, que puede ser atribuido al error de medida, que es mucho más grande para muestras con concentraciones muy pequeñas, debido a la poca absorción que presentan. En las muestras Ph40-02 y Ph40-01 que corresponden a las películas preparadas con una relación molar AUV5/Si de 0.2 y 0.1 respectivamente muestran una cinética diferente a las otras dos películas, debido a procesos de apantallamiento de las moléculas más superficiales con respecto a las de capas más profundas, como ya vimos en el apartado 3.2.1, donde se apuntó que se pueden dar cinéticas diferentes dependiendo de la absorbancia total de la película.

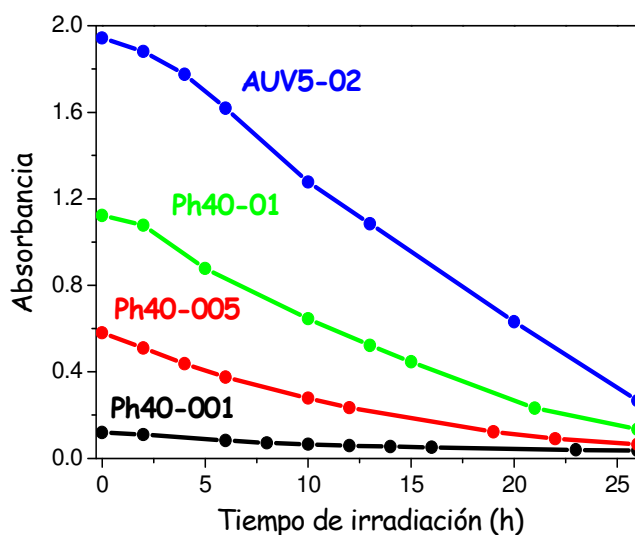


Figura 3-39. Cinéticas de fotodegradación de las moléculas de las películas preparadas a partir de diferentes concentraciones de moléculas AUV5 en la matriz.

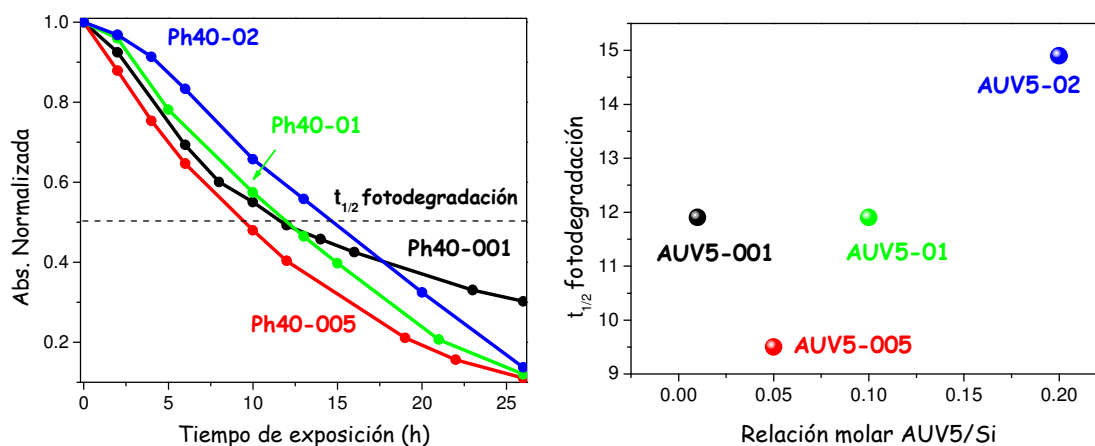


Figura 3-40. A la izquierda, cinéticas de fotodegradación normalizadas de las películas preparadas a partir de diferentes concentraciones de moléculas AUV5 en la matriz. A la derecha, tiempos de vida media de la fotodegradación.

Las cinéticas de desorción normalizadas y $t_{1/2}$ de la desorción para las cuatro películas se muestran en la Figura 3-42 y en la Tabla 3-18, donde se observa que existe un aumento del $t_{1/2}$ de la desorción al disminuir la concentración de moléculas AUV5 en la matriz. La desorción es significativamente rápida para el caso de la muestra AUV5-02 como se observa en las cinéticas de desorción sin normalizar (Figura 3-41). La reducción de polaridad que experimentan las moléculas al aumentar la concentración de éstas en la matriz puede ser la causa de este fenómeno. Por un lado, un aumento de moléculas en los poros de la matriz, provoca que una mayor

cantidad de ellas estén apantalladas de los grupos $\equiv\text{Si-OH}$, grupos que reducen la desorción de éstas de la matriz. Por otro lado, la estructura final de la matriz sol-gel queda afectada por el incremento de moléculas, como se observa si se comparan los espectros de $^{29}\text{Si-RMN}$, donde se aprecia un incremento de grupos Si-Fenil no hidrolizables que quedan unidos a la matriz.

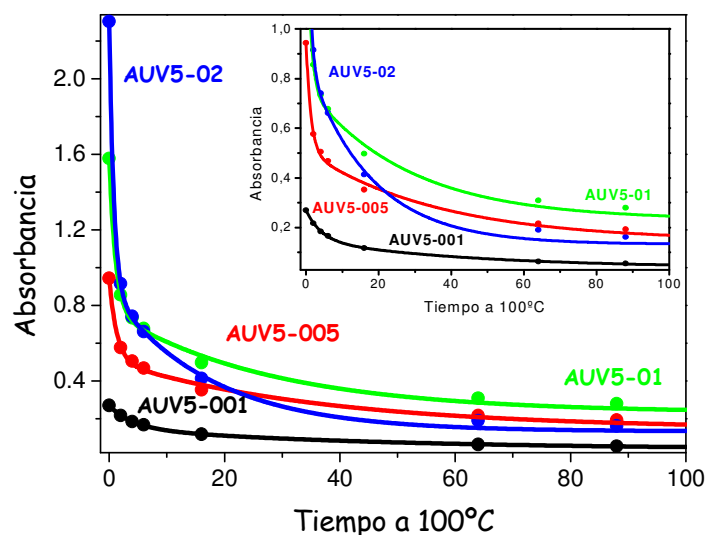


Figura 3-41. Cinéticas de desorción de las moléculas de las películas preparadas a partir de diferentes concentraciones de moléculas AUV5 en la matriz.

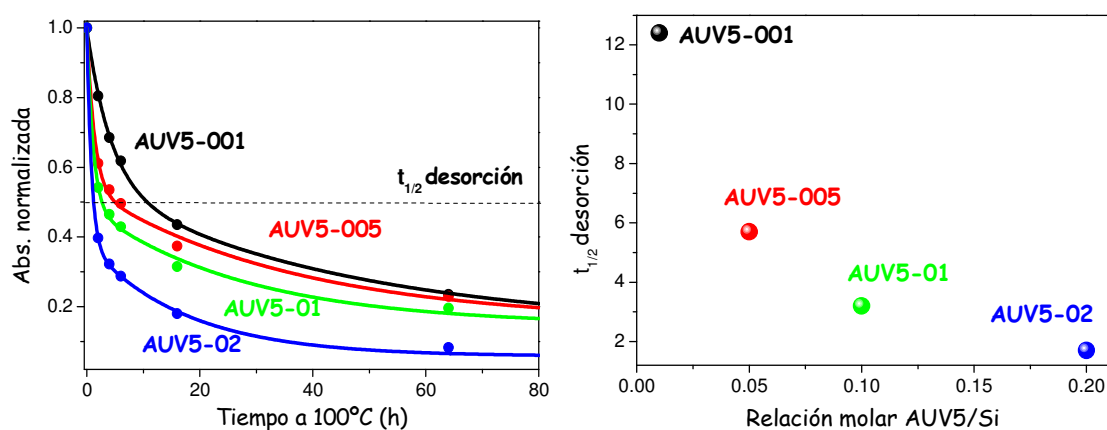


Figura 3-42. A la izquierda, cinéticas de desorción normalizadas de las moléculas de las películas preparadas a partir de diferentes concentraciones de moléculas AUV5 en la matriz. A la derecha, tiempos de vida media de desorción.

Muestras	Relación AUV5/Si	$t_{1/2}$ (h) Fotodegradación	$t_{1/2}$ (h) Desorción
AUV5-001	0.01	11.9	12.4
AUV5-005	0.05	9.5	5.7
AUV55-01	0.1	11.9	3.2
AUV5-02	0.2	14.9	1.7

Tabla 3-18. Tiempo de vida media de la fotodegradación y desorción de las moléculas AUV5 en las películas preparadas con diferentes relaciones molares AUV5/Si

3.2.2.4 Tiempo de hidrólisis y condensación

Los procesos de hidrólisis y condensación de las reacciones sol-gel comienzan en el momento en que se añade el agua a los alcóxidos de silicio. Estas reacciones dan lugar a la formación y crecimiento progresivo de las partículas coloidales en suspensión que forman la fase líquida llamada *sol*. Posteriormente, cuando el sol tiene un cierto grado de hidrólisis se deposita sobre el sustrato mediante la técnica de *spin coating*.

Se determinó la influencia que tiene el tiempo de hidrólisis y condensación antes de la deposición sobre los parámetros de las películas absorbentes de ultravioleta, preparando películas con diferentes períodos de tiempo de hidrólisis inicial: 7, 24, 75 y 120 horas, y con la composición molar mostrada en la Tabla 3-19

Reactivos	Relación Molar
TEOS	0.6
PhTES	0.4
H ₂ O	1.8
Etanol	2.0
AUV5	0.05
H ⁺	0.085

Tabla 3-19. Composición molar de las películas preparadas con diferentes tiempos de hidrólisis.

En los espectros de absorción de las películas con diferentes tiempos de hidrólisis y condensación (Figura 3-43) se observa un leve aumento de la intensidad de absorción al aumentar el tiempo de hidrólisis. Un incremento del tiempo de hidrólisis da lugar a la generación de partículas más grandes y a la evaporación progresiva del disolvente produciendo un incremento en la

viscosidad de los soles y por tanto del espesor (Tabla 3-20) de las películas depositadas. Al normalizar los espectros, se aprecian ligeras diferencias en la banda $\pi \rightarrow \pi^*$, debido probablemente a ligeras variaciones en la polaridad del entorno que rodea a las moléculas. Sin embargo los cambios son muy poco significativos con respecto a los encontrados al variar el resto de los parámetros de preparación de las películas, es decir, composición de la matriz y concentración de moléculas en la matriz.

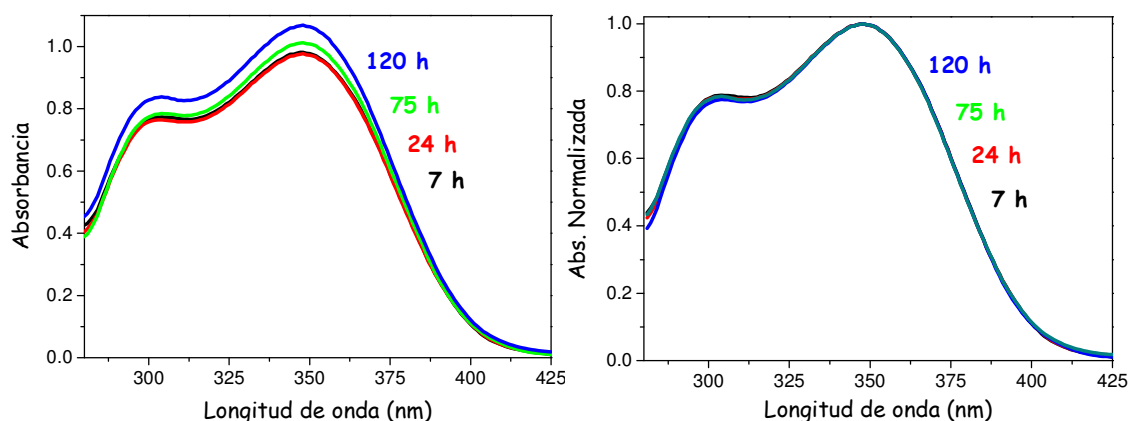


Figura 3-43. Espectros de absorción de las películas preparadas con diferentes tiempos de hidrólisis.

Muestra	Tiempo de Hidrólisis (h)	λ_{\max} (nm) $n \rightarrow \pi^*$	λ_{\max} (nm) $\pi \rightarrow \pi^*$	Espesor (μm)
AUV5-0.05	7	348	300	1.4
AUV5-0.05	24	348	300	1.6
AUV5-0.05	75	348	300	1.6
AUV5-0.05	120	348	300	1.9

Tabla 3-20. Películas preparadas con diferentes tiempos de hidrólisis.

No se aprecian cambios significativos en el espectro de ^{29}Si -RMN (Figura 3-44) a medida que aumentamos el tiempo de hidrólisis y condensación. Es posible, que la mayoría de las reacciones tengan lugar durante las primeras horas de hidrólisis. Se observa un pequeño aumento del porcentaje (alrededor del 2%) de grupos Si-Ph no hidrolizables (bandas T). Debido a que el grupo fenil es un grupo muy voluminoso, la velocidad de reacción para los alcóxidos modificados con este grupo es menor. Por lo tanto, un tiempo de hidrólisis mayor permite que un mayor número de alcóxidos

modificados con el grupo fenil reaccionen y formen parte de la estructura final de la película.

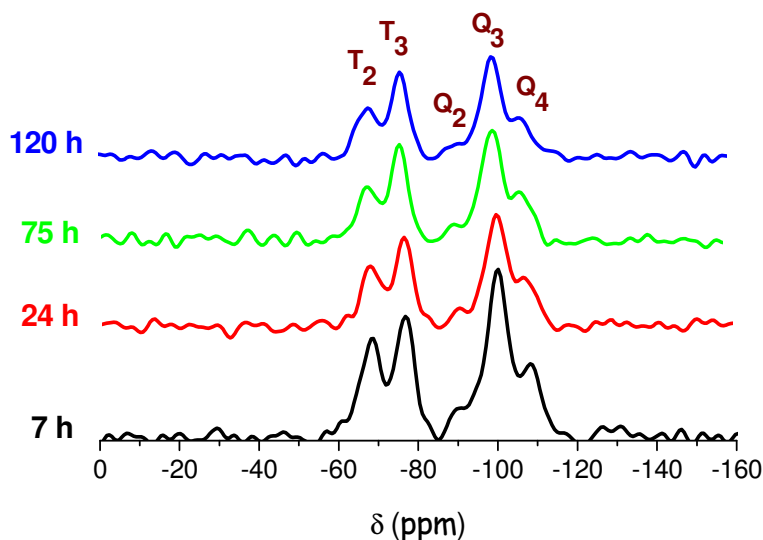


Figura 3-44. Espectros de ^{29}Si -RMN de muestras preparadas con diferentes tiempos de hidrólisis

Tiempo hidrólisis	Q ₄ (%)	Q ₃ (%)	Q ₂ (%)	T ₃ (%)	T ₂ (%)	ΣQ _x	ΣT _x	C(%)
7h	15.1	34.0	6.3	24.4	20.2	55.4	44.6	80.8
24 h	14.0	34.7	5.2	27.5	18.6	53.9	46.1	81.5
75 h	14.5	34.1	5.2	29.6	16.6	53.8	46.2	82.2
120 h	13.0	35.0	5.0	29.7	17.3	53.0	47.0	81.5

Tabla 3-21. Funcionalidad de las matrices obtenidas a partir de los espectros de ^{29}Si -RMN.

A medida que aumentamos el tiempo de hidrólisis del sol se observa un pequeño aumento de la fotoestabilidad (Figura 3-45 y Tabla 3-22) de las moléculas en la matriz. Esto puede estar relacionado con el aumento de grupos Si-Ph no hidrolizables de la matriz que se observó en los espectros de ^{29}Si -RMN. Un aumento del número de grupos Si-Ph no hidrolizables reduce la polaridad del entorno y por tanto aumenta la fotoestabilidad de las moléculas.

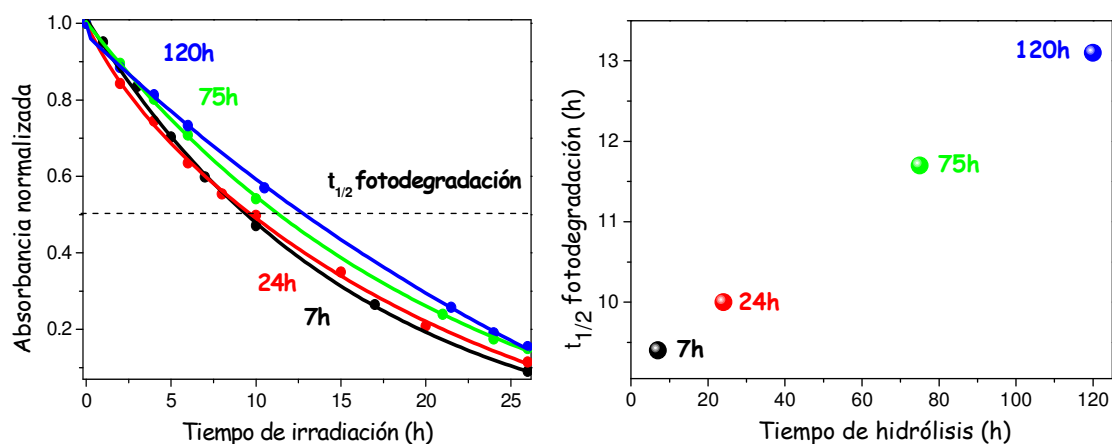


Figura 3-45. A la izquierda, cinéticas de fotodegradación de las moléculas AUV5 en películas preparadas con diferentes tiempos de hidrólisis. A la derecha, $t_{1/2}$ vs. al tiempo de hidrólisis del sol inicial.

Muestra	Tiempo de hidrólisis (h)	$t_{1/2}$ (h) Fotodegradación	$t_{1/2}$ (h) Desorción
AUV5-0.05	7	9.3	13.6
AUV5-0.05	24	10.2	8.9
AUV5-0.05	75	11.5	4.7
AUV5-0.05	120	13.1	2.6

Tabla 3-22. Tiempo de vida medida de la fotodegradación y desorción de las moléculas en las películas preparadas con diferentes tiempos de hidrólisis.

En el caso de las cinéticas de desorción se observa una notable disminución de la desorción de las moléculas AUV5 (Figura 3-46) al reducir el tiempo de hidrólisis del sol inicial. Esto es debido a que existe un menor número de grupos Si-Ph no hidrolizables en la matriz, lo que aumenta la relación de grupos $\equiv\text{Si-OH}$ no condensados en la superficie de los poros que pueden formar enlaces de hidrógeno con las moléculas AUV5. Este aumento en la estabilidad de las moléculas frente a la desorción es mucho mayor que la reducción en la fotoestabilidad que se produce en las moléculas a tiempos de hidrólisis bajos. Por lo que desde un punto de vista de la mejora de las propiedades de las películas absorbentes de UV es recomendable la utilización de tiempos de hidrólisis menores.

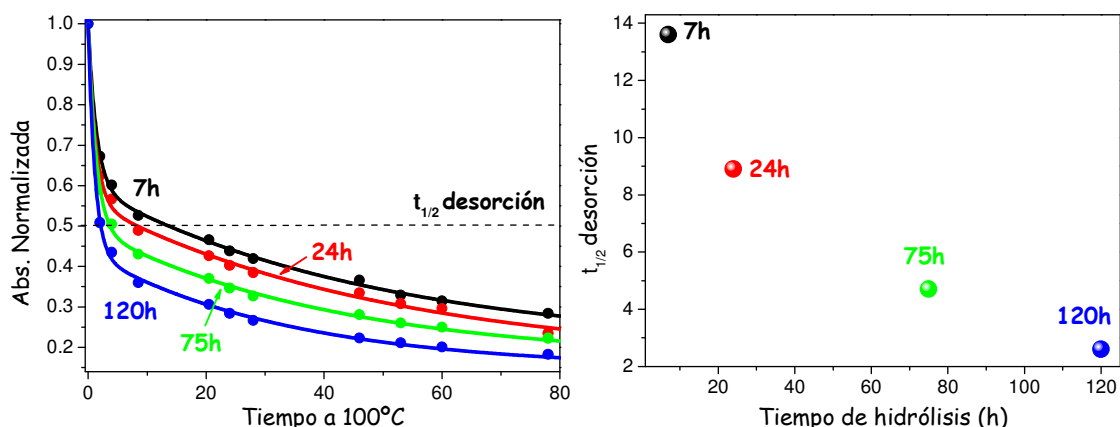


Figura 3-46. A la izquierda, cinéticas de desorción de las moléculas de las matrices preparadas a partir de diferentes tiempos de hidrólisis del sol inicial. A la derecha, $t_{1/2}$ de desorción en función del tiempo de hidrólisis del sol inicial.

3.2.3 Preparación de sistemas bicapa para la mejora de las propiedades de las películas protectoras de UV.

Se estudió la posibilidad de aumentar la estabilidad de las moléculas absorbentes de UV frente a desorción en las películas sol-gel mediante la aplicación de segundas capas con una estructura de porosidad más cerrada. Para ello se prepararon películas absorbentes de UV con la composición detallada en la Tabla 3-19, con un tiempo de hidrólisis inicial de 24 horas y con un tratamiento de curado después de la deposición de dos horas a temperatura ambiente seguido de dos horas a 50°C. Sobre estas películas se depositaron películas de sílice preparadas a partir de la hidrólisis del alcóxido tetraetoxisilano. Al comparar el espectro de absorción de las películas antes y después de depositar la segunda capa se observó que el sistema bicapa ya no presentaba absorción en el UV. Las moléculas absorbentes de UV habían sido eliminadas de la matriz sol-gel durante el proceso de deposición de la segunda capa. Una alta concentración del grupo fenil genera una estructura poco densificada, abierta y con poca conectividad. En este tipo de estructuras las moléculas incorporadas en la primera capa pueden ser eliminadas de la matriz por dilución en el disolvente del *sol* de la segunda película que se deposita sobre la primera.

Para estudiar este fenómeno se realizaron dos tipos de estudios:

1) Se prepararon diferentes recubrimientos variando la concentración del grupo fenil en la matriz, así como la concentración de moléculas AUV5 y se les aplicó un lavado con etanol sobre la superficie de las películas mientras se encontraban girando a 2000 r.p.m. Se midieron los espectros de absorción y los espesores de las películas antes y después de depositar el etanol y se calculó el porcentaje de moléculas que se disolvieron y fueron eliminadas de la matriz sol-gel mediante el cálculo en la reducción en la absorbancia observada en los espectros de absorción de las películas. Como se observa en la Tabla 3-23, a medida que se incrementa la concentración de componente orgánico en la matriz, ya sea por el aumento de grupos fenil o el aumento de moléculas absorbentes de UV, aumenta el porcentaje de moléculas eliminadas de la matriz sol-gel. Los espesores también se reducen para los casos en los que existe eliminación de material orgánico.

Un ejemplo de dos películas protectoras de UV preparadas variando la concentración de grupo fenil en la matriz desde 0.2 hasta 0.4 se muestran en la Figura 3-47, donde se observan los espectros de absorción antes y después de depositar etanol y se aprecia que para la película preparada con una relación molar Ph/Si de 0.4 las moléculas absorbentes de UV han sido prácticamente eliminadas de la matriz. En cambio, para la película preparada con una relación molar Ph/Si de 0.2 la mayoría de las moléculas no son afectadas por el lavado con etanol.

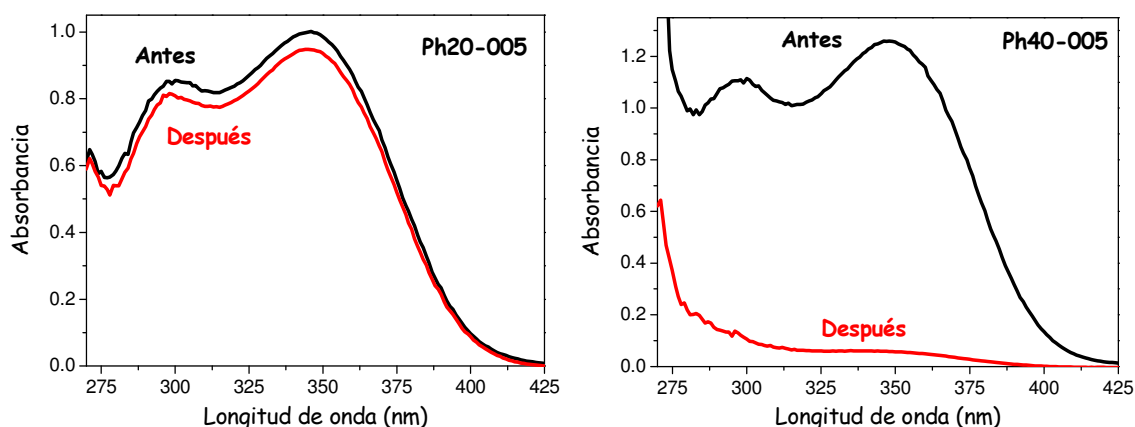


Figura 3-47. Espectros de absorción de la película de películas híbridas antes y después de inmersión en etanol. A la izquierda la película Ph20-005. A la derecha, la película Ph40-005.

Muestras	R. M Ph/Si	R.Molar AUV5/Si	% de moléculas eliminadas	Espesor antes (μm)	Espesor después (μm)
Ph20-005	0.2	0.05	6	1.63	1.61
Ph25-005	0.25	0.05	12	1.51	1.61
Ph25-01	0.1	0.1	90	1.38	1.29
Ph30-005	0.3	0.05	52	1.26	1.26
Ph30-01	0.3	0.1	87	1.53	1.16
Ph30-02	0.3	0.2	95	1.10	0.64
Ph40-005	0.4	0.05	95	1.85	1.17
Ph40-01	0.4	0.1	94.3	1.66	1.15
Ph40-02	0.4	0.2	93.3	0.99	0.75

Tabla 3-23. Porcentaje de moléculas desaparecidas y espesores antes y después de aplicar etanol sobre las películas.

2) Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) se estudiaron los perfiles de dos tipos de películas: una modificada con un alto contenido en componente orgánico y otra modificada con un bajo contenido orgánico, cuyas composiciones se muestran en la Tabla 3-24. Sobre estas películas se depositaron segundas capas. Las fotografías SEM de las películas antes y después de depositar las segundas películas se muestran en la Figura 3-48, donde se observa que la película preparada con bajo contenido orgánico (A1 y A2) mantiene su integridad estructural cuando se le deposita una segunda capa. En cambio la película preparada con un alto contenido en componente orgánico (B1 y B2) no mantiene su integridad estructural y queda dañada tras la deposición de una segunda capa.

Muestras	TEOS	PhTES	H ₂ O	Etanol	AUV5	H ⁺
Ph20-005	0.8	0.2	1.9	2.0	0.05	0.085
Ph60-005	0.4	0.6	1.7	2.0	0.05	0.085

Tabla 3-24. Composición molar de las películas preparadas

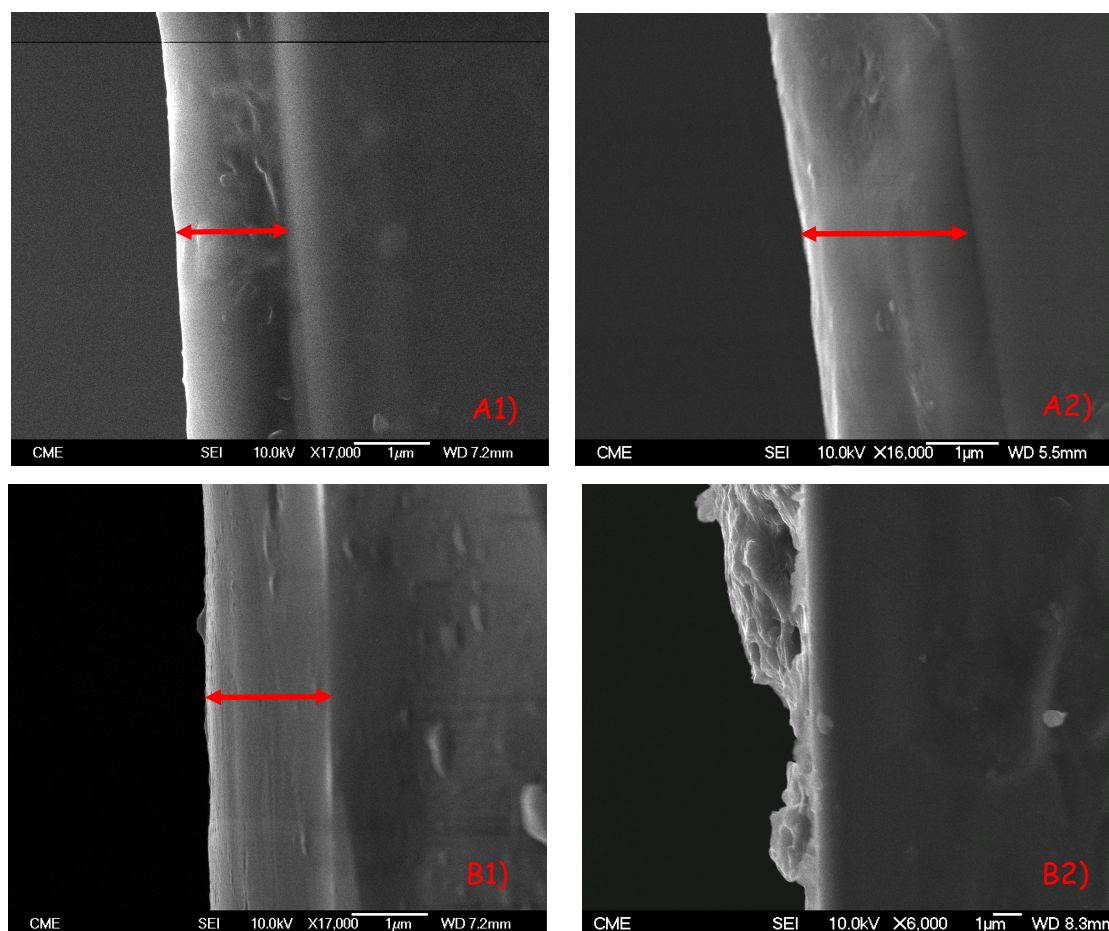


Figura 3-48. Fotografías SEM de las películas híbridas. A1) Ph20-005, A2) Ph20-005 + segunda capa, B1) Ph60-005, B2) Ph60-005 + segunda capa.

Esto es debido a que la utilización de altas concentraciones de material orgánico en la matriz da lugar a estructuras con baja conectividad, es decir con un bajo número de enlaces covalentes que le confieran a la estructura suficiente integridad mecánica. La película entonces es una estructura de partículas agregadas unidas por fuerzas débiles de dispersión, que bajo la aplicación de disolventes se disgregan, como se observa en la fotografía de SEM B2. A la vista de los resultados se puede afirmar que existe un máximo de material orgánico que puede incorporarse en la matriz para que se mantenga la integridad estructural. Manteniéndonos por debajo de ese máximo de material orgánico podemos depositar segundas películas sobre las películas absorbentes de UV y mejorar las propiedades del sistema protector de UV.

3.2.3.1 Efecto de una segunda capa sobre la retención de las moléculas absorbentes de ultravioleta en una matriz híbrida.

Mediante la experiencia obtenida en los experimentos del apartado anterior, se prepararon películas absorbentes de ultravioleta con la suficiente integridad estructural para mantener sus propiedades intactas tras la deposición de una segunda capa. Se eligió la composición de la muestra Ph20-005, vista en el apartado anterior, y se depositaron películas de diferente naturaleza. Inicialmente, se depositaron películas de SiO₂, sin modificar orgánicamente ya que tras un tratamiento térmico la película de naturaleza inorgánica tendría una porosidad muy cerrada que evitaría en gran medida la desorción de las moléculas de la primera capa. Sin embargo, al secarse se produjo el agrietamiento de todas las películas de SiO₂ estudiadas, incluso las de espesores muy bajos. Esto puede deberse a la diferente naturaleza de las dos películas, que tienen grados de contracción diferentes al producirse el secado. Para solucionar este problema, se prepararon segundas capas modificadas orgánicamente con diferentes grupos orgánicos y de concentración de contenido orgánico similar a las películas absorbentes de ultravioleta (Tabla 3-25). En este caso, después del tratamiento de secado no se observa ningún agrietamiento o resquebrajamiento de las películas.

Muestras	Grupo orgánico	TEOS	PhTES	H ₂ O	Etanol	H ⁺
Ph40	Fenil	0.6	0.4	1.8	2.0	0.085
PFPh40	Pentafluorofenil	0.6	0.4	1.8	2.0	0.085
Et40	Etil	0.6	0.4	1.8	2.0	0.085
Pr40	Propil	0.6	0.4	1.8	2.0	0.085
Bu40	Butil	0.6	0.4	1.8	2.0	0.085
Glymo40	Glicidoxipropil	0.6	0.4	1.8	2.0	0.085

Tabla 3-25. Composición molar de las películas híbridas depositadas sobre las películas absorbentes de ultravioleta.

Las cinéticas de desorción normalizadas de las moléculas absorbentes de ultravioleta se muestran en la Figura 3-49, donde se aprecia un fuerte aumento de la estabilidad de las moléculas frente a desorción al depositar una segunda capa. El aumento es muy significativo para los casos de las segundas capas dopadas con fenil, etil y especialmente con pentafluorofenil, donde la desorción de las moléculas es prácticamente nula a la temperatura de 100°C.

Como en el caso de las películas absorbentes de UV modificadas con el grupo pentafluorofenil del apartado 3.2.2.2, la mayor estabilidad de las moléculas frente a desorción se produjo para el caso de la segunda capa modificada con este grupo, donde se observa que el sistema absorbente de ultravioleta permanece prácticamente inalterado durante más de 120 horas a 100°C.

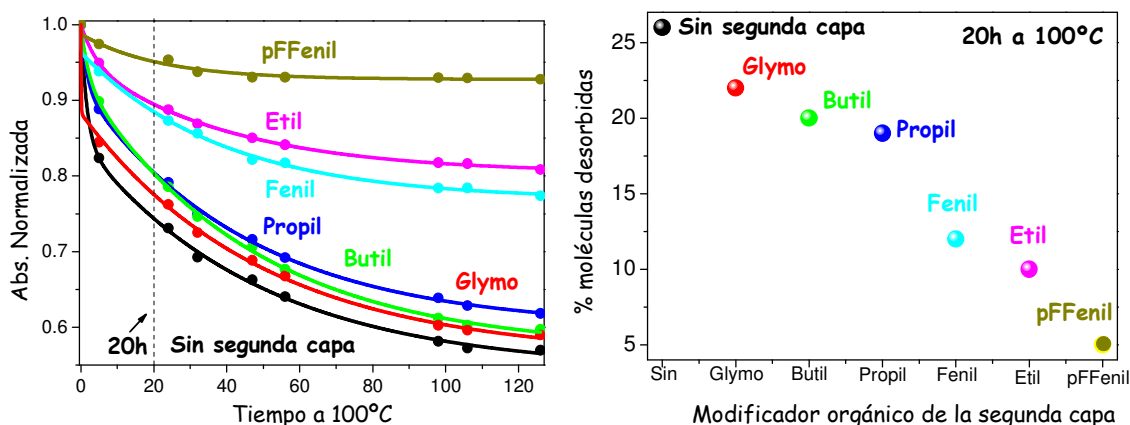


Figura 3-49. A la izquierda, cinéticas de desorción normalizadas de las moléculas AUV5 incorporadas en películas sobre las que se han depositado segundas capas. A la derecha, porcentaje de moléculas desorbidas después de la estancia de las películas a 100°C durante 20 horas, en función del tipo de sustituyente orgánico utilizado para la preparación de la segunda capa.

Considerando los resultados, es muy importante señalar que el uso de sistemas bicapa mejora drásticamente la estabilidad de las moléculas absorbentes de UV frente a desorción, generando multitud de posibilidades para lograr sistemas protectores contra la radiación UV altamente absorbentes y con una alta durabilidad.

3.2.4 Estudio de la efectividad de las películas protectoras de UV sobre recubrimientos con aplicaciones ópticas.

Los recubrimientos absorbentes de ultravioleta preparados presentan una gran absorción en la zona del UV y prácticamente nula en la zona del visible con espesores entre 1-2 μm , y buena calidad óptica lo que permite incorporar estos recubrimientos en sistemas ópticos que involucren compuestos orgánicos fotosensibles a la radiación UV.

La efectividad de los recubrimientos protectores de UV se ha evaluado sobre dos tipos de materiales fotosensibles:

1) Películas sol-gel fotoluminiscentes preparadas dispersando moléculas de colorante de la familia de la rodamina, la rodamina 6G y la rodamina 101.

2) Una baldosa comercial recubierta con pintura de colorantes orgánicos.

A continuación se muestran los resultados en las siguientes secciones:

3.2.4.1 Protección de recubrimientos dopados con rodamina 6G

Se han preparado varias películas de SiO_2 dopadas con diferentes concentraciones de rodamina 6G utilizando la composición mostrada en la Tabla 3-26 (Muestras R6G1-6). Además, se han preparado muestras de varias capas: monocapa, bicapa y tricapa, modificando en este caso la matriz de SiO_2 con un 10% de fenil, para flexibilizar el material y evitar agrietamientos durante el secado de las muestras al depositar dobles y triples capas.

Muestras	TEOS	PhTES	H ₂ O	Etanol	R6G	H ⁺	Espesor	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)
R6G1	1	0	2	4	$1.5 \cdot 10^{-4}$	0.085	0,90	527 y hombro	550
R6G2	1	0	2	4	$3.0 \cdot 10^{-4}$	0.085	0,73	527 y hombro	553
R6G3	1	0	2	4	$6.0 \cdot 10^{-4}$	0.085	0,54	527 y hombro	554
R6G4	1	0	2	4	$2.0 \cdot 10^{-3}$	0.085	0,42	527 y hombro	554
R6G5	1	0	2	4	$4.0 \cdot 10^{-3}$	0.085	0,39	503 y 528	554
R6G6	1	0	2	4	$1.0 \cdot 10^{-2}$	0.085	0,19	503 y 529	554
R6GPh monocapa	0.8	0.2	2	4	$6.0 \cdot 10^{-4}$	0.085	0.90 (M)*	530	557
R6GPh bicapa	0.8	0.2	2	4	$6.0 \cdot 10^{-4}$	0.085	1.79 (B)*	530	557
R6GPh tricapa	0.8	0.2	2	4	$6.0 \cdot 10^{-4}$	0.085	3.01 (T)*	530	557

Tabla 3-26. Composición molar de las películas de SiO_2 dopadas con rodamina 6G

Se observa una bajada de espesor a medida que aumenta la concentración de colorante rodamina 6G, como se observa en la Figura 3-50, debido a la dilución del sol inicial como consecuencia de la mayor cantidad de disolvente utilizado, ya que el colorante se añade disuelto en etanol.

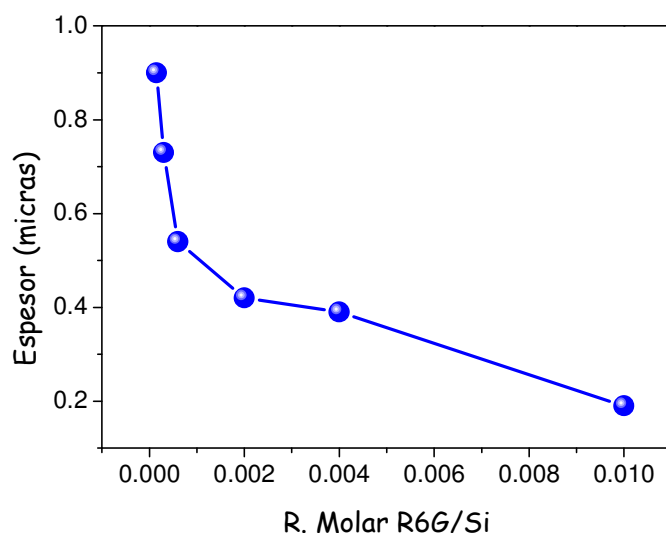


Figura 3-50. El espesor de las películas vs. relación molar R6G/Si.

En los espectros de absorción de las muestras preparadas con diferentes concentraciones de rodamina 6G (Figura 3-51) se observa una banda en 527 nm que sufre ligeros desplazamientos batocrómicos (hacia el infrarrojo) a medida que aumenta la concentración de moléculas, y un hombro a longitudes de onda más cortas, cuya contribución va aumentando al aumentar la concentración de colorante en la matriz (Tabla 3-26). Esto es debido a la agregación del colorante que da lugar a la formación de estructuras dimeras que absorben a longitudes de onda más cortas. Estos dímeros han sido observados anteriormente en disoluciones acuosas y en disolventes polares como el metanol¹⁶³⁻¹⁶⁴.

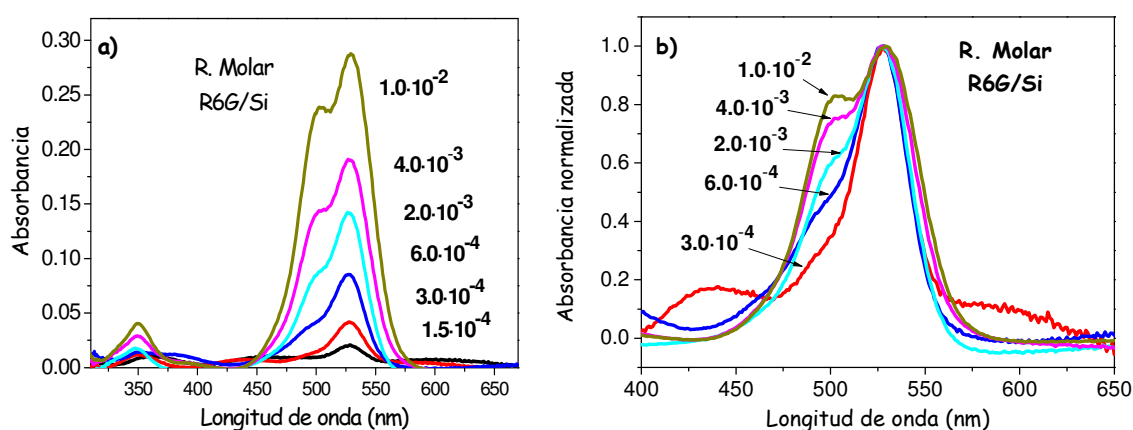


Figura 3-51. Espectros de absorción de las películas de SiO₂ dopadas con diferentes concentraciones de rodamina 6G. a) Sin normalizar. b) Normalizados.

Los espectros de excitación y fluorescencia de la película de SiO₂ dopada con una relación molar R6G/Si de 6.0·10⁻⁴ se muestra en la Figura 3-52

donde se observa un máximo de excitación a 527 nm y un máximo de emisión a 554 nm, por lo que la molécula presenta un desplazamiento de Stokes de 27 nm.

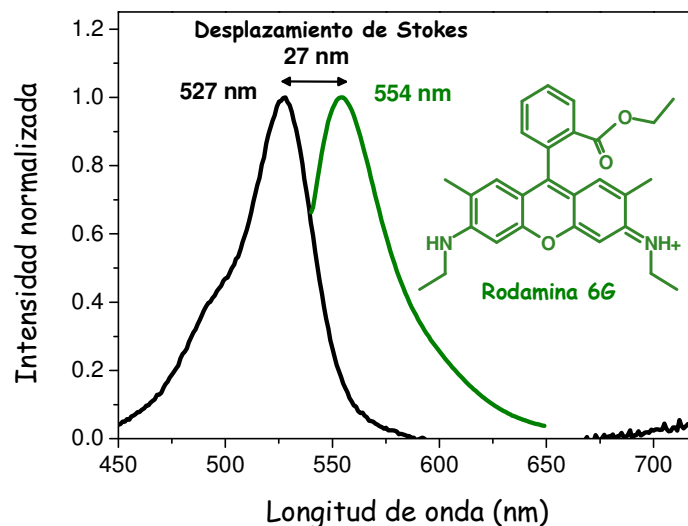


Figura 3-52. Espectro de excitación y emisión de la película de SiO_2 dopada con una relación molar R6G/Si de $6.0 \cdot 10^{-4}$.

En los espectros de fluorescencia de las películas (Figura 3-53) se observa un desplazamiento de la banda de emisión hacia longitudes de onda más largas al aumentar la concentración de moléculas, como en el caso de los espectros de absorción, y un aumento de la intensidad de fluorescencia (Figura 3-54) de las películas hasta la relación molar de $3.0 \cdot 10^{-4}$, a partir de la cual se produce una disminución.

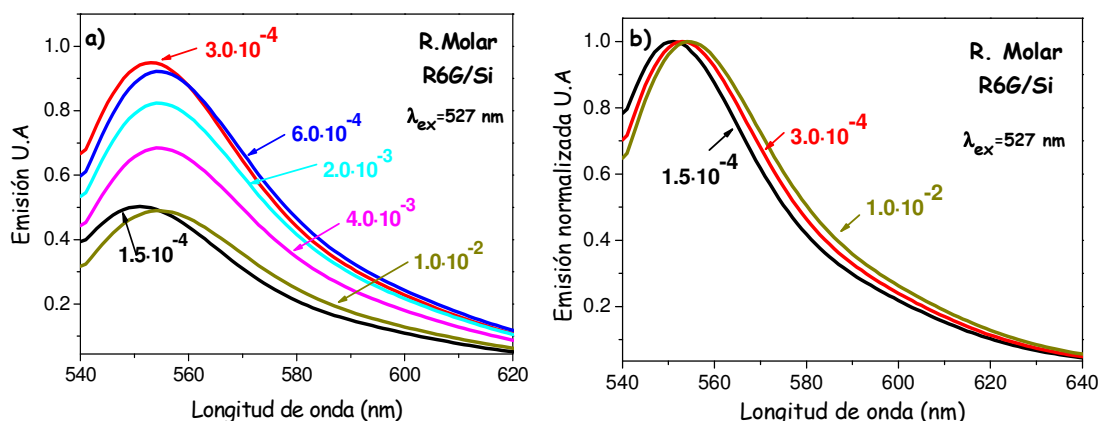


Figura 3-53. Espectros de emisión de las películas de sílice dopadas con diferentes concentraciones de rodamina 6G. a) Sin normalizar, b) Normalizados.

El aumento de la intensidad de fluorescencia hasta una concentración de moléculas en la matriz se puede deber a dos factores fundamentalmente: el efecto de filtro interno o la formación de estructuras agregadas no fluorescentes de colorante. El efecto de filtro interno se basa en el hecho de que la luz de excitación es absorbida conforme atraviesa la muestra. Esto no afecta a la emisión de las moléculas excitadas en primer lugar, pero sí a las situadas tras éstas en la capa, de manera que se produce una disminución de la intensidad de fluorescencia que sería más marcado en aquellas películas con mayor concentración de colorante. El otro factor posible es la formación de especies dímeras no fluorescentes que ya se observaron en los espectros de absorción y que pueden producir desactivación de la fluorescencia¹⁶⁵⁻¹⁶⁶. Estas especies dímeras producen un fenómeno de *quenching* o desactivación de la fluorescencia, debido a que absorben parte de la luz de excitación, pero al tener rendimientos cuánticos muy bajos comparados con las especies monómeras reducen la intensidad de emisión fluorescente del sistema.

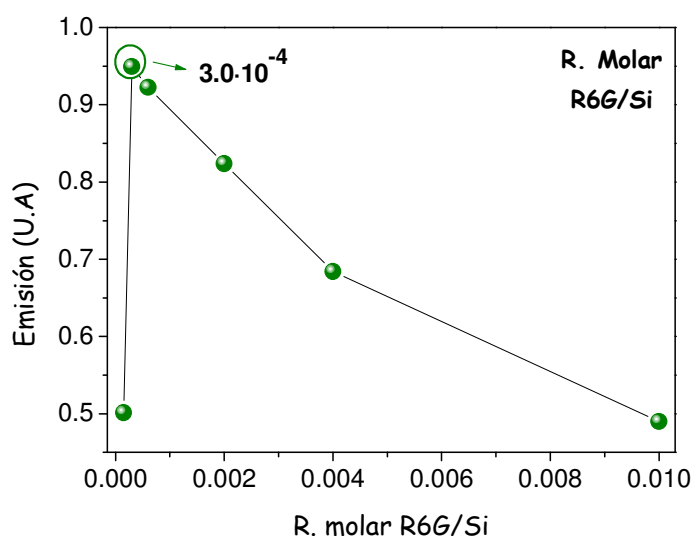


Figura 3-54. Intensidad de emisión en el máximo de emisión del colorante rodamina 6G frente a la relación molar R6G/Si en la matriz.

Para el caso de las películas monocapa, bicapa y tricapa se observa un incremento tanto en la intensidad de absorción como en la fluorescencia (Figura 3-55). Por lo tanto el efecto de desactivación de la fluorescencia visto para el caso de las películas monocapa a altas concentraciones de rodamina 6G, se debe a la formación de especies dímeras no fluorescentes y no al efecto de filtro interno, ya que para el caso del sistema bicapa y tricapa se produce un

aumento de la intensidad de la intensidad de emisión para un valor de la absorbancia más alto. Aumentar el número de capas de las películas fluorescentes permite aumentar la intensidad de emisión de estos sistemas evitando el problema de dimerización del colorante que reduce la intensidad de emisión de fluorescencia.

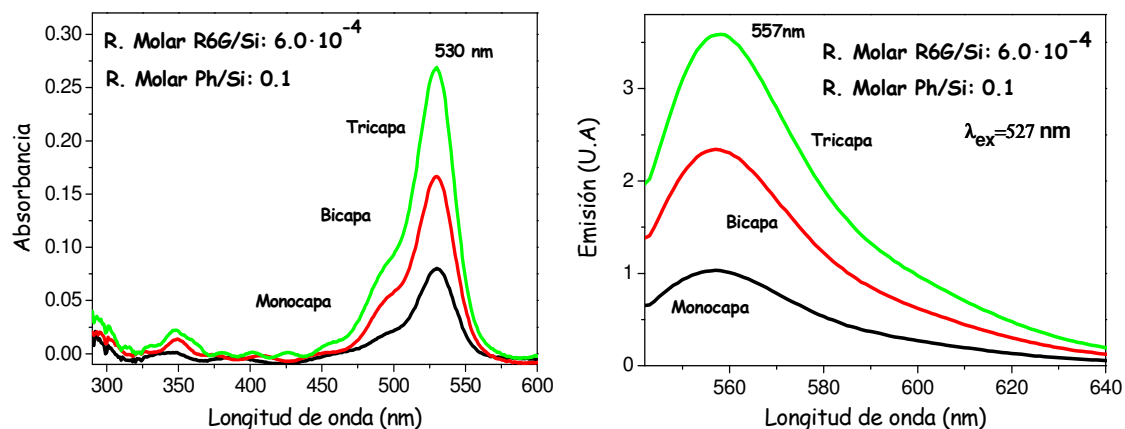


Figura 3-55. Espectros de absorción y emisión de las películas monocapa, bicapa y tricapa preparadas a partir de una relación molar R6G/Si de $6.0 \cdot 10^{-4}$.

Las moléculas de rodamina 6G son moléculas fotosensibles que sufren degradación bajo radiación ultravioleta. Algunos ejemplos de esta degradación se pueden observar en la Figura 3-56. El color verde corresponde a la fluorescencia observada a oscuras irradiando con luz ultravioleta de baja intensidad de 365 nm. Para poder observar la fluorescencia a simple vista es necesario realizar este proceso. La mayoría de los colorantes láser, además de la banda de absorción en la zona del visible que corresponde a la transición al primer singlete S_1 , presentan bandas adicionales en el rango del ultravioleta que corresponden a transiciones a niveles singlete superiores. Después de la excitación a estos niveles, se produce un rápido proceso de relajación hasta el nivel singlete S_1 a partir del cual se produce la fluorescencia. Este es el motivo por el que podemos observar la fluorescencia de la molécula de rodamina 6G al irradiar con luz UV.

En la Figura 3-56, la parte negra no fluorescente corresponde a zonas de la película que han estado expuestas a radiación UV de alta intensidad. El colorante queda dañado y no irradia fluorescencia. El espectro de absorción de una película dopada con rodamina 6G e irradiada durante varias horas con luz UV se muestra en la Figura 3-57. El colorante que presenta el máximo de

absorción sobre 527 nm deja de absorber en esa zona e incrementa su absorción en la zona del ultravioleta, debido a la rotura de enlaces que produce la radiación UV.

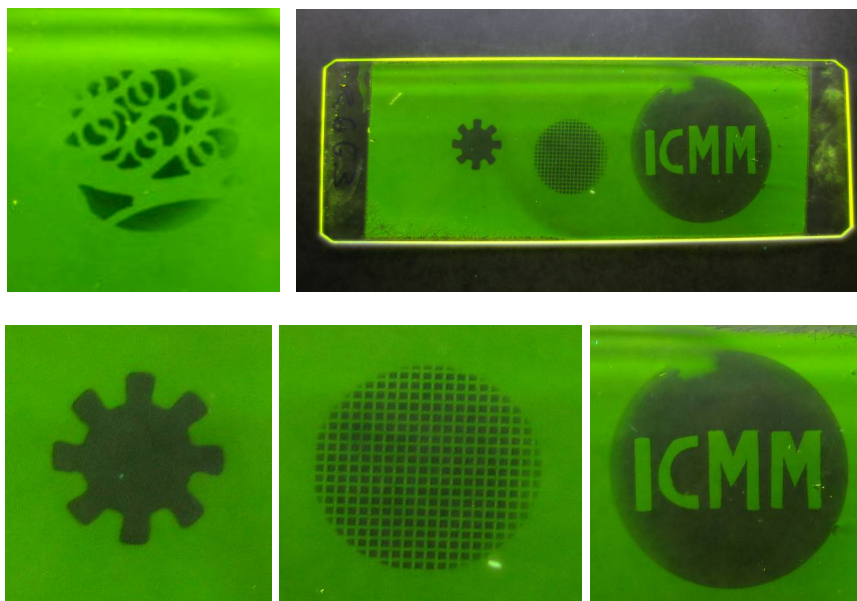


Figura 3-56. Fotos de una película de rodamina 6G irradiada con luz UV de alta intensidad a través de máscaras de diversos motivos.

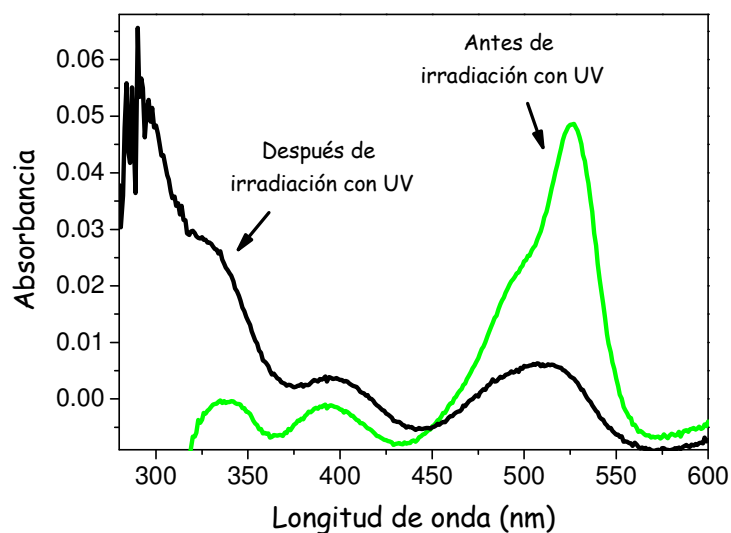


Figura 3-57. Espectros de absorción de una película de R6G antes y después de la irradiación con luz UV de alta intensidad.

Se ha determinado la efectividad de los recubrimientos protectores de UV preparados sobre estos materiales fotosensibles mediante la preparación de películas dopadas con rodamina 6G escogiendo la composición de la muestra R6GPh monocapa y depositando las películas absorbentes de UV

preparadas con la composición molar mostrada en la Tabla 3-4 como segundas capas. En la Figura 3-58 se muestran los espectros de absorción de las películas de rodamina 6G recubiertas con las películas absorbentes de ultravioleta, donde se observa que éstas prácticamente no afectan a las propiedades ópticas del recubrimiento de rodamina 6G en la zona del visible. En cambio, en la zona del ultravioleta se observa la fuerte absorción debido a la película protectora.

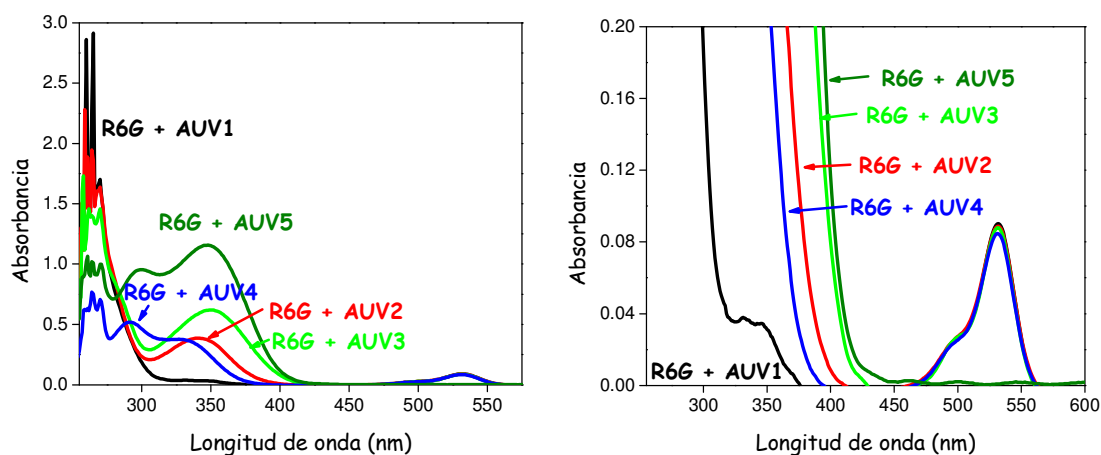


Figura 3-58. Espectros de absorción de las películas de rodamina 6G recubiertas con las diferentes películas absorbentes de UV.

Las cinéticas de degradación de las películas de rodamina 6G preparadas, recubiertas y no recubiertas con las películas absorbentes de UV, se muestran en la Figura 3-59, donde se aprecia un fuerte aumento de la durabilidad de las moléculas de rodamina 6G en las muestras recubiertas

Se realizó un ajuste matemático a las cinéticas de degradación y se observó un comportamiento bi-exponencial, según la ecuación:

$$Abs(t) = A_0 + A_1 e^{-k_1 t} + A_2 e^{-k_2 t}$$

Este comportamiento se debe probablemente a la coexistencia de dos entornos químicos en las películas de rodamina 6G: poros poblados con grupos $\equiv\text{Si-OH}$ (de los grupos silanoles no condensados) y poros poblados en grupos feníles¹⁶⁷ que afectan de manera diferente a la degradación de las moléculas de colorante.

Las dos constantes cinéticas del proceso de degradación sufren un fuerte descenso debido a la presencia de las películas absorbentes de UV, como se muestran en la Tabla 3-27 Este incremento en la durabilidad es

diferente para cada película AUV, debido a que las moléculas AUV exhiben bandas de absorción a diferentes longitudes de onda y con diferentes intensidades. Para el caso de la película de rodamina 6G recubierta con la película de AUV3, la fotodegradación del 30% de las moléculas de rodamina 6G es 6 veces más lenta en la muestra recubierta que en la no recubierta. A través de los espectros de absorción que tienen las moléculas absorbentes de UV en las matrices, se deduce que la contribución en la degradación del colorante es mayor para longitudes de onda más cortas, ya que la molécula de AUV5 muestra mayor absorbancia que el resto entre 400 y 285 nm. Sin embargo por debajo de 285 nm son las moléculas AUV3 y AUV2 las que muestran mayor absorbancia. Vistos los resultados, en la superficie terrestre donde no llega radiación por debajo de 300 nm debido a la filtración por la molécula de ozono, la molécula de AUV5 sería más adecuada para su utilización en protección UV, ya que absorbe más y cubre más rango que las otras moléculas absorbentes de UV. Así que la elección de la molécula más adecuada dependerá de la aplicación y del material a proteger.

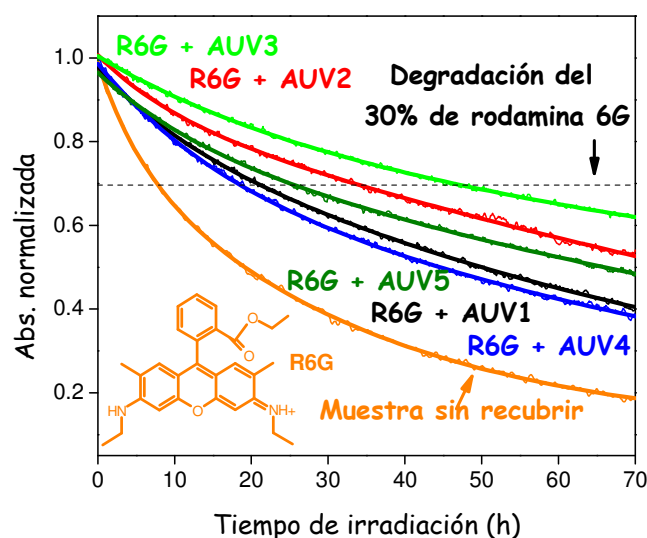


Figura 3-59. Absorbancia normalizada en el máximo de absorción del colorante rodamina 6G frente al tiempo de irradiación con luz UV para una muestra sin recubrir (R6G) y para muestras recubiertas con los cinco tipos de películas absorbentes de ultravioleta.

Muestras	$k_1 \cdot 10^{-2}$	$k_2 \cdot 10^{-2}$	Degradación del 30% (h)
R6G sin recubrir	2.95	18.60	8
R6G + AUV1	1.09	8.95	21
R6G + AUV2	0.76	11.40	34
R6G + AUV3	0.40	3.87	47
R6G + AUV4	0.98	6.83	19
R6G + AUV5	0.74	7.54	25

Tabla 3-27. Constantes cinéticas de los procesos de fotodegradación de muestras de rodamina 6G recubiertas con los diferentes tipos de películas absorbentes de UV en comparación con la muestra de rodamina 6G sin recubrir. Degradación del 30% de moléculas

3.2.4.2 Protección de recubrimientos dopados con rodamina 101

Se prepararon películas dopadas con rodamina 101 utilizando la composición mostrada en la Tabla 3-28. El espectro de absorción de una de las películas preparadas se muestra en la Figura 3-60, donde se observa una banda de absorción a 582 nm y un hombro a longitudes de onda más cortas. También se aprecian bandas de absorción en la zona del UV, que como hemos dicho anteriormente corresponden a transiciones a estados singlete superiores a S_1 , y como en el caso de la rodamina 6G se observó fluorescencia irradiando la muestra en el UV.

Reactivo	Relación molar
TEOS	0.7
PhTES	0.3
H ₂ O	0.185
Etanol	2.0
Rodamina 101	0.001
H ⁺	0.085

Tabla 3-28. Composición molar del sol para la preparación de las películas dopadas con rodamina 101.

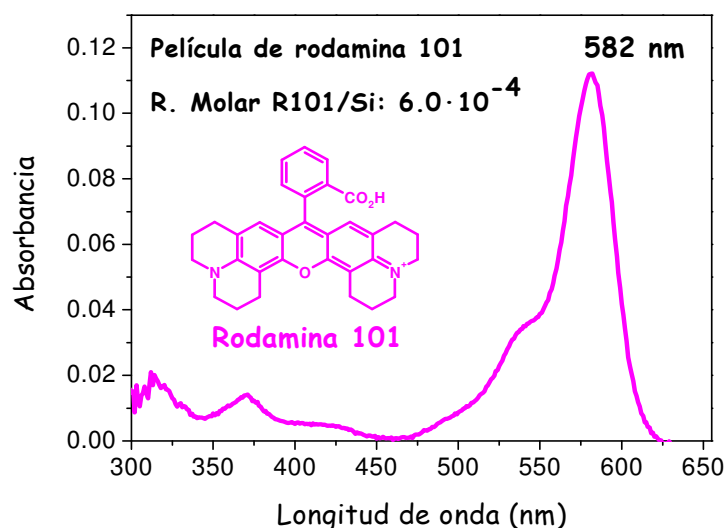


Figura 3-60. Espectro de absorción de la película de rodamina 101.

Para el caso de las películas dopadas con el colorante rodamina 101 se prepararon películas altamente absorbentes de UV, utilizando concentraciones muy altas de molécula AUV5 dentro de la matriz sol-gel y cuya composición molar se muestra en la Tabla 3-29.

Reactivos	Relación molar
TEOS	0.5
PhTES	0.5
H ₂ O	1.75
Etanol	2.0
AUV5	0.2
H ⁺	0.085

Tabla 3-29. Composición molar del sol para la preparación de la película altamente absorbente de UV.

El espectro de absorción de la película absorbente de UV muestra una alta absorción en la zona del UV con un espesor de 1.2 micras (Figura 3-61). En el máximo de absorción de la molécula (350 nm) se alcanza una absorbancia de 1.8, lo que implica una reducción del 98% de la radiación que alcanza la muestra de rodamina 101 en esa longitud de onda, mostrando una pequeña absorción en el visible.

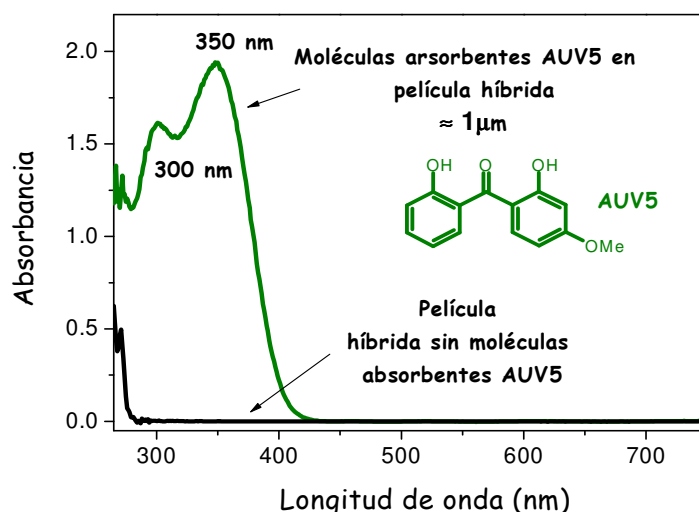


Figura 3-61. Espectro de absorción de la película altamente absorbente de UV.

Este recubrimiento altamente absorbente de UV se depositó sobre la película de rodamina 101 y se determinaron las cinéticas de degradación del colorante midiendo la absorbancia en el máximo de absorción de la molécula de rodamina 101 frente al tiempo de exposición a la radiación UV, y comparando una película de rodamina 101 no recubierta con una película recubierta. El espectro de absorción del sistema formado por la película absorbente de UV depositada sobre la película de rodamina 101 se muestra en la Figura 3-62. En el rango de UV se observa la fuerte absorción debido a la presencia de la película absorbente. En cambio, las propiedades ópticas del colorante en la zona del visible prácticamente quedan inalteradas por la presencia del recubrimiento protector.

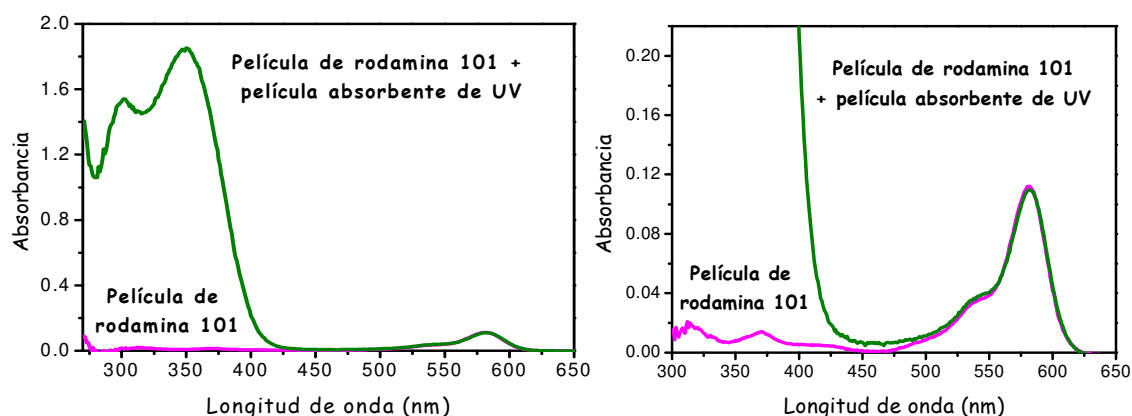


Figura 3-62. Espectros de absorción de la película de rodamina 101 con y sin recubrimiento AUV.

El cambio en el espectro de absorción de las películas, a medida que las moléculas de colorante se van degradando por la radiación UV se muestra en la Figura 3-63. Las cinéticas de degradación se muestran en la Figura 3-64, donde se observa que la aplicación de la película AUV reduce drásticamente la fotodegradación del colorante incorporado en la matriz sol-gel. La fotodegradación del 30% de las moléculas de colorante es 14 veces más lenta en las muestras recubiertas que en las no recubiertas.

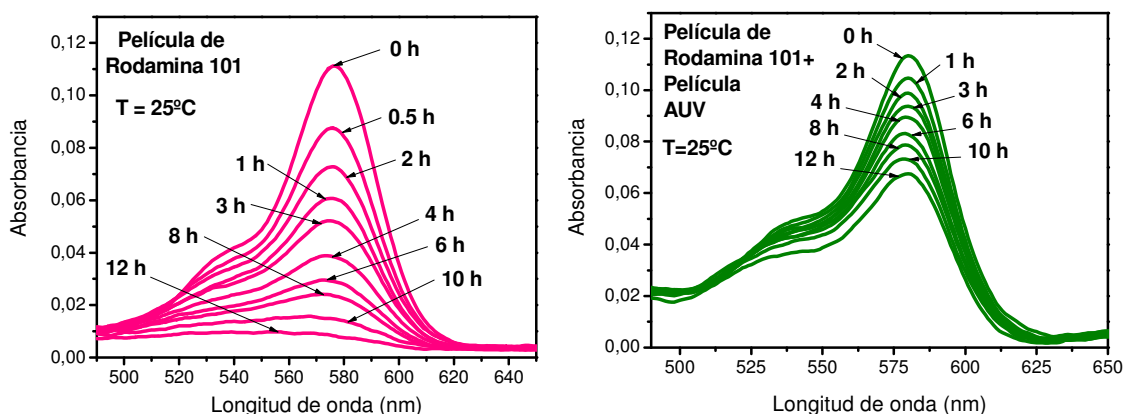


Figura 3-63. Espectros de absorción de las películas de rodamina 101 en diferentes tiempos de irradiación con luz UV. A la izquierda, la muestra sin recubrir. A la derecha, muestra recubierta.

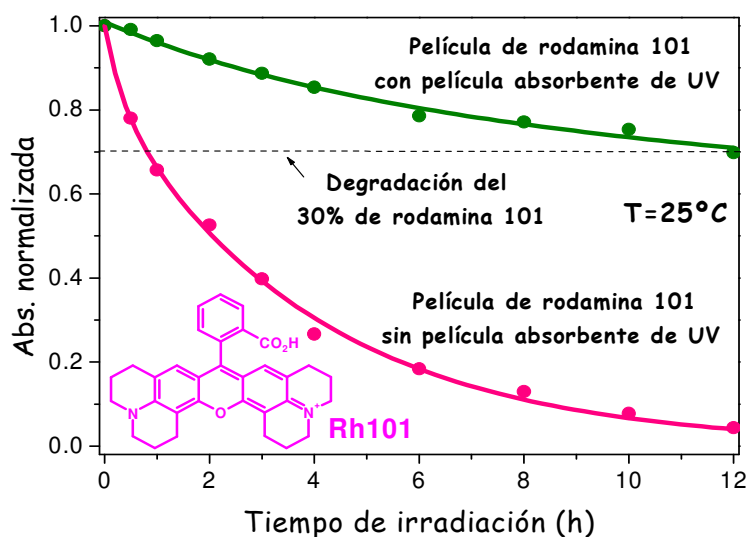


Figura 3-64. Absorbancia normalizada en el máximo de absorción del colorante rodamina 101 frente al tiempo de irradiación con luz UV

También se determinó el efecto que la temperatura tiene sobre la degradación de las películas de rodamina 101 y se compararon las películas recubiertas y no recubiertas. Las cinéticas se muestran en la Figura 3-65,

donde se observa un aumento de la degradación de las moléculas con la temperatura en los dos casos.

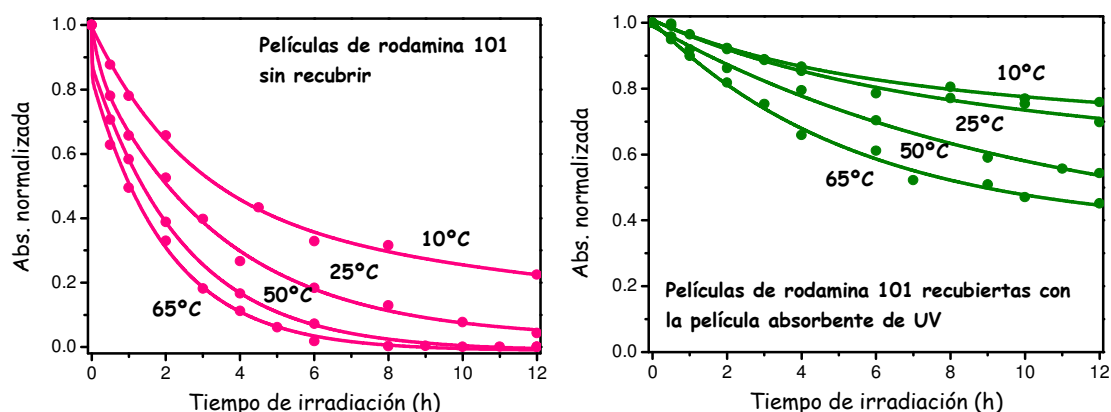


Figura 3-65. Fotodegradación de las películas de rodamina 101 a diferentes temperaturas. A la izquierda, las muestras sin recubrir. A la derecha, las muestras recubiertas.

Como en el caso de la rodamina 6G, se observó un comportamiento bi-exponencial en las cinéticas de degradación. Las constantes cinéticas calculadas a partir del ajuste bi-exponencial se muestran en la Tabla 3-30, donde se observa un descenso notable de las dos constantes cinéticas de las muestras recubiertas con respecto a las no recubiertas, por lo que el recubrimiento protector de UV presenta un comportamiento eficiente a todas la temperaturas, incluso a 65°C.

Tª (°C)	10		25		50		65	
Constantes	k ₁	k ₂	k ₁	k ₂	k ₁	k ₂	k ₁	k ₂
No recubierta	3.67	14.00	6.04	30.2	9.88	38.5	10.22	70.31
Recubierta	0.04	3.86	0.16	3.88	0.61	4.73	1.15	8.42

Tabla 3-30. Constantes cinéticas de los procesos de fotodegradación de las muestras de rodamina 101 recubiertas y no recubiertas a diferentes temperaturas.

3.2.4.3 Protección de una baldosa comercial con pintura de colorantes orgánicos

La efectividad de los recubrimientos absorbentes de UV también se determinó sobre otro tipo de material: baldosas comerciales recubiertas con pinturas de colorantes orgánicos. La irradiación con luz ultravioleta daña estos colorantes produciendo una fuerte decoloración (de azul a amarillo), como puede verse en la Figura 3-66. En este caso se realizaron medidas de

reflectancia difusa para determinar los cambios de color en las muestras debido a la irradiación con luz UV, y cuantificar así el efecto del recubrimiento absorbente de UV sobre la tasa de degradación de la muestra.

Los espectros de reflectancia difusa de una baldosa antes y después de irradiarla durante 14 horas con una lámpara de Xe-Hg a 100 W de potencia se muestran en la Figura 3-66, donde se aprecia un fuerte cambio de reflectancia en prácticamente todas las longitudes de onda medidas.

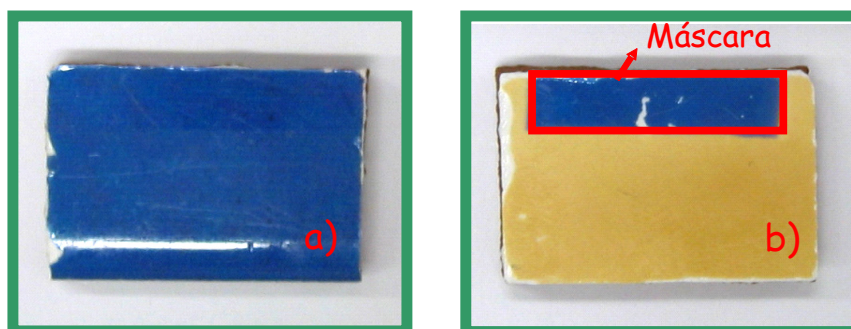


Figura 3-66. Degradación de la baldosa pintada con colorantes bajo radiación UV. a) Baldosa no irradiada, b) Baldosa irradiada. Una máscara apantalló la radiación UV y muestra el color inicial de la baldosa antes de la degradación.

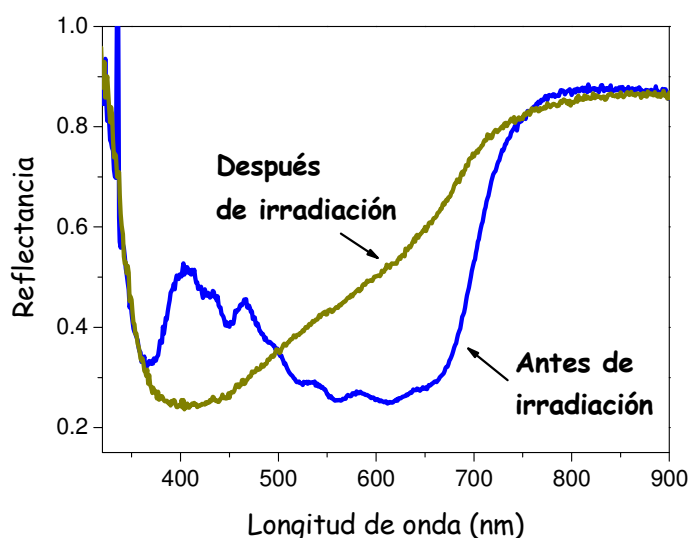


Figura 3-67. Espectros de reflectancia difusa de una baldosa pintada con colorantes orgánicos antes y después de irradiar con luz UV.

Sobre una de estas baldosas se depositó la película altamente absorbente de UV preparada según la composición de la Tabla 3-29. Los espectros de reflectancia de la muestra antes y después de recubrir se muestran en la Figura 3-68, donde se observa la fuerte disminución de la reflectancia de la muestra en la zona del UV, debido a la fuerte absorción de

UV por parte de la película absorbente. En el rango visible, se observa un ligero incremento de la reflectancia por parte de la muestra, debido a la presencia de la película absorbente de UV que cambia las propiedades de reflexión de la muestra.

Visualmente la película absorbente prácticamente no tiene ningún efecto sobre las propiedades de color de la baldosa, por lo que podría aplicarse a multitud de materiales industriales sin que sus propiedades estéticas se vieran afectadas.

Para cuantificar el efecto de protección que la película absorbente de UV tiene sobre las baldosas se irradió una baldosa recubierta y una no recubierta y se determinaron sus cinéticas de degradación, monitoreando los espectros de reflectancia con respecto al tiempo de degradación y representando su cambio a la longitud de onda de 632 nm (Figura 3-69). Se obtuvo un drástico aumento de la durabilidad de la baldosa recubierta con la película absorbente de UV con respecto a la no recubierta. La fotodegradación del 30% de las moléculas de colorante es 28 veces más lenta en las muestras recubiertas que en las no recubiertas.

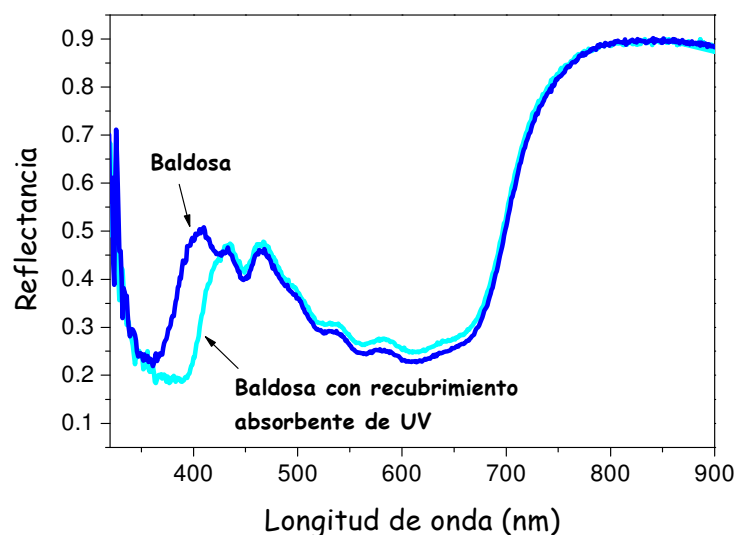


Figura 3-68. Espectros de reflectancia de la baldosa con y sin recubrimiento absorbente de UV.

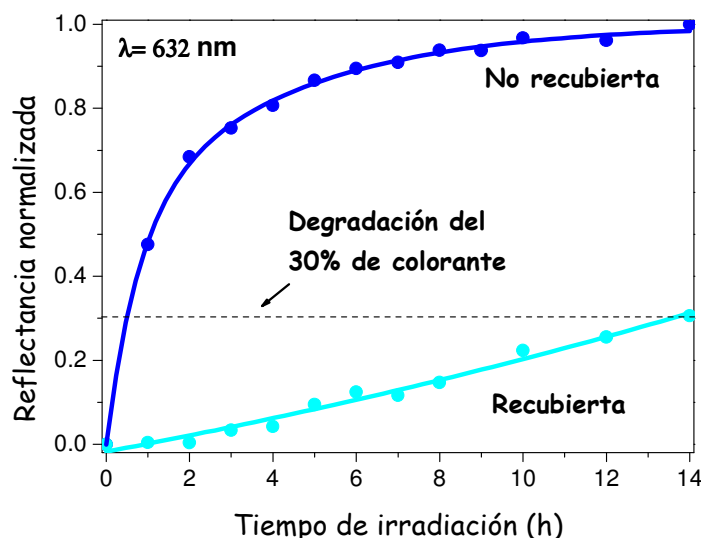


Figura 3-69. Reflectancia normalizada a 632 nm frente al tiempo de irradiación con luz UV de la baldosa recubierta y no recubierta con la película absorbente de UV.

3.3 Conclusiones capítulo 3

En este trabajo se han preparado recubrimientos protectores frente a la radiación UV dispersando moléculas absorbentes de UV altamente absorbentes y fotoestables dentro de matrices sol-gel híbridas orgánica-inorgánicas. Para estos recubrimientos se han definido los principales factores que afectan a su efectividad como protectores contra la radiación UV y a su durabilidad (espectro de absorción de las moléculas incorporadas, fotoestabilidad y estabilidad de las moléculas frente a desorción), y se han analizado estos parámetros en función de la composición de la matriz sol-gel, encontrándose las siguientes conclusiones:

-Los parámetros de preparación y procesado sol-gel tienen un gran efecto sobre las propiedades de absorción de las moléculas absorbentes de UV y su durabilidad en la matriz sol-gel, encontrándose que:

- Un aumento de la polaridad del entorno químico en el que se encuentran las moléculas absorbentes de UV produce un desplazamiento de sus dos bandas de absorción hacia longitudes de onda más cortas y una inversión de las bandas
- La polaridad y capacidad de la superficie de los poros de la matriz para formar enlaces de hidrógeno con las moléculas reduce la fotoestabilidad de las moléculas, debido a la interrupción del

enlace de hidrógeno intramolecular y por tanto del mecanismo ESIPT, responsable de la alta fotoestabilidad de las moléculas.

- La estabilidad de las moléculas absorbentes de UV frente a la desorción aumenta notablemente al bajar el contenido orgánico de la matriz sol-gel, ya sea al reducir la concentración del grupo orgánico fenil de la matriz o al reducir la concentración de las moléculas absorbentes de UV en la matriz. Y en general, al aumentar la polaridad y capacidad del medio para formar enlaces de hidrógeno con las moléculas.

-Desde el punto de vista de la mejora de las propiedades de los recubrimientos como protectores de UV se han encontrado las siguientes conclusiones:

- Las matrices sol-gel modificadas orgánicamente con grupos fenil y pentafluorofenil son las más idóneas para la incorporación de las moléculas absorbentes de UV, ya que permiten incorporar altas concentraciones de moléculas llegando en algunos casos a obtener recubrimientos con una reducción en la transmitancia de UV del 99.5%.
- La máxima estabilidad de las moléculas frente a desorción se encontró en las películas modificadas con el grupo orgánico pentafluorofenil, por lo que son matrices muy adecuadas para aplicaciones en temperaturas más altas.
- La polaridad y capacidad del entorno para formar enlaces de hidrógeno aumenta la estabilidad de las moléculas frente a la desorción, pero reduce la fotoestabilidad de las moléculas, por lo que es necesario alcanzar un compromiso entre estos dos factores que dependerá de las condiciones ambientales de la aplicación de los recubrimientos.
- Un incremento en el tiempo de hidrólisis y condensación antes de la deposición de las películas tiene ligeros efectos sobre la fotoestabilidad de las moléculas. En cambio reduce notablemente la estabilidad de las moléculas frente a desorción, por lo que se

recomiendan tiempos de hidrólisis bajos para una mejora en las prestaciones de las películas.

- Se ha observado que existe un máximo de material orgánico (concentración de grupo orgánico modificador y moléculas AUV en la matriz) que se puede incorporar a la matriz para que mantenga sus propiedades estructurales y para que sea posible la deposición de segundas capas que mejoren las prestaciones de las películas absorbentes de UV.
- La deposición de segundas capas sobre las películas absorbentes de UV preparadas incrementan notablemente la estabilidad de las moléculas frente a la desorción. Para el caso de una segunda capa modificada con pentafluorofenil, el sistema permanece prácticamente inalterado durante más de 120 horas a 100°C, abriendo un gran abanico de posibilidades para la preparación de sistemas bicapa altamente absorbentes y con muy alta durabilidad

-Por último, se ha determinado la efectividad de los recubrimientos como protectores frente a la radiación UV sobre diferentes tipos de materiales fotosensibles. En todos los casos, las propiedades ópticas de estos materiales en la zona visible del espectro no se han visto afectadas por la deposición de los recubrimientos protectores de UV y se obtuvo un alto incremento de su durabilidad bajo radiación UV. Por ejemplo, para el caso de una baldosa comercial pintada con colorantes orgánicos se ha observado que la fotodegradación del 30% de las moléculas de colorante es 28 veces más lenta en las muestras recubiertas con las películas protectoras frente a la radiación UV.

Bibliografía

- ⁷¹ P. G. Parejo, M. Zayat and D. Levy, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 2165.
- ⁷² M. Zayat, P. G. Parejo and D. Levy, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1276.
- ⁷³ <http://edmall.gsfc.nasa.gov/inv99Project.Site/Pages/science-briefs/ed-stickler/ed-irradiance>
- ⁷⁴ <http://www.inchem.org/documents/iarc/vol55/solar-and-uv-radiation.html>.
- ⁷⁵ *Handbook of photochemistry, Third Edition, Taylor and Francis Group, Chapter 11*
- ⁷⁶ J. Pospíšil and S. Nespurek, *Prog. Polym. Sci.*, 2000, **25**, 1261.
- ⁷⁷ J. March, *Advanced Organic Chemistry. Reactions, mechanism, and structure, Fourth Edition, John Wiley and Sons, New York* (1992). Chapter 7.
- ⁷⁸ S. Nespurek, J. Pospíšil, *J. Optoelect. Adv. Mat.*, 2005, **7**, 1157
- ⁷⁹ http://www.zeusinc.com/newsletter/weathering_of_plastics.asp
- ⁸⁰ J. E. Pickett, *Polym. Deg. Stab.*, 1994, **43**, 353.
- ⁸¹ <http://www.gcric.org/UNEP1998/UNEP98p62.html>
- ⁸² <http://www.gcric.org/UNEP1998/UNEP98p63.html>
- ⁸³ A. L. Andradý, S. H. Hamid, X. Hu, A. Torikai, *J. Photochem. Photobiol. B: Bio.*, 1998, **46**, 96.
- ⁸⁴ C. Decker, K. Zahouily, *Polym. Deg. Stab.*, 1999, **64**, 293.
- ⁸⁵ Y. So, *Polym. Int.*, 2006, **55**, 127.
- ⁸⁶ B. George, E. Suttie, A. Merlin, X. Deglise., *Polym. Deg. Stab.*, 2005, **88**, 268.
- ⁸⁷ P. Hayoz, W. Peter, D. Rogez., *Prog. Org. Coat.*, 2003, **48**, 297.
- ⁸⁸ H. Miyafuji, H. Kokaji, S. Saka., *J. Wood Sci.*, 2004, **50**, 130.
- ⁸⁹ A. Piegari, P. Polato, *J. Opt. A: P. Appl. Opt.*, 2003, **5**, S152.
- ⁹⁰ M. Strlic and J. Kolar, Protection and treatment of paper, leather and parchment. Evaluating and enhancing paper stability- needs and recent trends.
- ⁹¹ N. Hon, *J. Polym. Sci.*, 1976, **14**, 2497.
- ⁹² R. Iyengar, B. Schellenberg., *Polym, Deg. Stab.*, 1998, **61**, 151.
- ⁹³ C. Tuchinda, S. Srivannaboon and H. W. Lim, *Photoprotection by window glass, automobile glass, and sunglasses*.
- ⁹⁴ T. Morimoto, H. Tomonaga, A. Mitani, *Thin Solid Films.*, 1999, **351**, 61.
- ⁹⁵ T. Stährfeldt, A. Varig, Advanced UV Protection of Automotive Clear Coatings.
- ⁹⁶ J. L. Gerlock, A. V. Kucherov, C. A. Smith, *Polym. Deg. Stab.*, 2001, **73**, 201.
- ⁹⁷ R. Ho Lee, C. Yang Huang, C. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, **92**, 1432.
- ⁹⁸ H. Heil, G. Andrés, R. Schmechel, H. vn Seggern, J. Steiger, K. Bonrad, R. Sprengard., *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**, 124501-1.
- ⁹⁹ C. H. Wen, S. Gauza and S. T. Wu. *J. SID.*, 2005, **13/9**, 805.
- ¹⁰⁰ R. L. Heredero, N. Uribe-Patarroyo, T. Belenguer, G. Ramos, A. Sánchez, M. Reina, V. M. Pillet, A. Alvarez-Herrero. *Applied Optics*, 2007, **46**, 689.
- ¹⁰¹ C. H. Wen, S. Gauza and S. T. Wu. *J. SID.*, 2005, **13/9**, 805.

- ¹⁰² R. L. Heredero, N. Uribe-Patarroyo, T. Belenguer, G. Ramos, A. Sánchez, M. Reina, V. M. Pillet, A. Alvarez-Herrero. *Applied Optics*, 2007, **46**, 689.
- ¹⁰³ A. P. Popov, A. V. Priezzhev, J. Lademann and R. Myllylä, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2005, **38**, 2564.
- ¹⁰⁴ N. Lapidot, O. Gans, F. Biagini, L. Sosonkin and C. Rottman, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 2003, **26**, 67.
- ¹⁰⁵ A. Jaroenworarluck, W. Susaneeyametha, N. Kosachan and R. Stevens, *Surf. Interface. Anal.*, 2006, **38**, 473.
- ¹⁰⁶ L. Perioli, V. Ambrogio, B. Bertini, M. Ricci, M. Nocchetti, L. Latterini, C. Rossi, *Europ. J. Pharmac. Biopharmac.*, 2006, **62**, 185.
- ¹⁰⁷ F. Gugumus, *Polym. Deg. Stab.*, 2002, **75**, 309.
- ¹⁰⁸ F. A. Bottino, G. D. Pasquale, A. Pollicino and A. Recca, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, **69**, 1251.
- ¹⁰⁹ T. Kurumada, H. Ohsawa, T. Yamazaki, *Polym. Deg. Stab.*, 1987, **19**, 263.
- ¹¹⁰ C. Decker, F. Masson, R. Schwalm, *Polym. Deg. Stab.*, 2004, **83**, 309.
- ¹¹¹ A. Valet, *Prog. Org. Coat.*, 1999, **35**, 223.
- ¹¹² H. Cui, M. Zayat, P. G. Parejo, D. Levy, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 65.
- ¹¹³ D. K. Hwang, J. H. Moon and Y. G. Shul, K. T. Jung, D. H. Kim and D. W. Lee, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 2003, **26**, 783.
- ¹¹⁴ M. Asiltürk, F. Sayilkan, G. İçduygu, H. Sayilkan, *Turk. J. Chem.*, 2005, **29**, 83.
- ¹¹⁵ D. Kundu, R. Mukherjee, *J. Mat. Sci. Lett.*, 2003, **22**, 1647.
- ¹¹⁶ G. P. Dransfield, *Rad. Protect. Dosim.*, 2000, **91**, 271.
- ¹¹⁷ M. D. Soucek, A. H. Jonson, L. E. Meemken and J. M. Wegner, *Polym. Adv. Technol.*, 2005, **16**, 257.
- ¹¹⁸ N. S. Allen, M. Edge, A. Ortega, C. M. Liauw, J. Stratton, R. B. McIntyre, *Polym. Deg. Stab.*, 2002, **78**, 467.
- ¹¹⁹ A. Jaroenworarluck, W. Sunsaneeyametha, N. Kosachan and R. Stevens, *Surf. Interface Anal.*, 2006, **38**, 473.
- ¹²⁰ G. P. Dransfield, *Rad. Prot. Dosimetry*, 2000, **91**, 271
- ¹²¹ B. Innes, T. Tsuzuki, H. Dawkins, J. Dunlop, G. Trotter, M. Nearn and P. G. McCormick. *Nanotechnology and the Cosmetic Chemist*.
- ¹²² T. Morimoto, H. Tomonaga, A. Mitani, *Thin Solid Films*, 1999, **351**, 61.
- ¹²³ T. Nagashima and H. Kuramashi, *J. Non-Cryst. Sol.*, 1994, **178**, 182
- ¹²⁴ D. Kundu and R. Mukherjee, *J. Mat. Sci. Let.*, 2003, **22**, 1647.
- ¹²⁵ H. Sakamoto, J. Qiu, A. Makishima, *Sci. Tech. Adv. Mat.*, 2003, **4**, 69.
- ¹²⁶ M. A. Sainz, A. Durán and J. M. F. Navarro, *J. Non-Cryst. Sol.*, 1990, **121**, 315.
- ¹²⁷ W. Klöpffer, *Adv. Photochem.*, 1977, **10**, 311-358.

- ¹²⁸ A. Maliakal, G. Lem, N. J. Turro, R. Ravichandran, J. C. Suhadolnik, A. D. DeBellis, M. G. Wood and J. Lau, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 7680.
- ¹²⁹ A. Quaranta, S. Carturan, G. Maggioni, R. Ceccato, G. Della Mea, *J. Non-Cryst. Sol.*, 2003, **322**, 1.
- ¹³⁰ S. J. Formosinho and L. G. Arnaut, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1993, **75**, 21.
- ¹³¹ M. Mosquera, J. Carlos Penedo, M. Carmen Ríos Rodríguez and F. Rodríguez-Prieto, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 5398.
- ¹³² J. A. Otterstedt, *J. Chem. Phys.*, 1973, **58**, 5716.
- ¹³³ J. Keck, M. Roessler, C. Shroeder, G. J. Stueber, F. Waiblinger, M. Stein, D. LeGourriérec, H. E. A. Kramer, H. Hoier, S. Henkel, P. Fischer, H. Port, T. Hirsche, G. Rytz and P. Hayoz, *J. Phys. Chem.. B* 1998, **102**, 6975.
- ¹³⁴ S. Hou, W. M. Hetherington III, G. M. Korenowsky and K. B. Eisenthal, *Chem. Phys. Lett.*, 1979, **68**, 282.
- ¹³⁵ K. P. Ghiggino, A. D. Scully and I. H. Leaver, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 5089.
- ¹³⁶ J. Catalán, J. Palomar and J. L. G. de Paz, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 7914.
- ¹³⁷ P. F. McGarry, S. Jockusch, Y. Fujiwara, N. A. Kaprinidis and N. J. Turro, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 764.
- ¹³⁸ A. A. Lamola, L. J. Sharp, *J. Phys. Chem.*, 1966, **70**, 2634.
- ¹³⁹ J. E. Pickett, J. E. Moore, *Polym. Deg. Stab.*, 1993, **42**, 231.
- ¹⁴⁰ J. E. Pickett and J. E. Moore, *Die Ange. Makromol. Chem.*, 1995, **232**, 229.
- ¹⁴¹ J. E. Bonekamp and N. L. Maecker, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1994, **54**, 1593.
- ¹⁴² J. E. Pickett, *Permanence of UV Absorbers in Plastics and Coatings*. 1997. Technical Report. Report Number: 97CRD170
- ¹⁴³ B. Mahlting, H. Böttcher, K. Rauch, U. Dieckmann, R. Nitsche, T. Fritz, *Thin Solid Films*, 2005, **485**, 108.
- ¹⁴⁴ F. del Monte and D. Levy, *Chem. Mater.*, 1995, **7**, 292.
- ¹⁴⁵ H. Nakamuzi, T. Tarao, Shin-ichi Taniguchi and H. Nanto, *Proceddings SPIE*, 1997, **3136**, 159.
- ¹⁴⁶ D. Avnir, V. R. Kaufman and R. Reisfeld, *J. Non-Crystal Sol.* 1985, **74**, 395
- ¹⁴⁷ A. Costela, I. García-Moreno, C. Gómez, O. García and R. Sastre, *Appl. Phys. B*, 2002, **75**, 827.
- ¹⁴⁸ Y. Yang, G. Qian, Z. Wang, M. Wang, *Opt. Communications*, 2002, **204**, 277.
- ¹⁴⁹ T. Suratwala, K. Davidson, Z. Gardlund, D. R. Uhlmann, S. Bonilla and N. Peyghambarian, *Proceddings SPIE*, 1997, **2986**, 141.
- ¹⁵⁰ C. Ye, King-Shum Lam, Kin-Pong Chik, D. Lo and Kin-Hung Wong, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**, 3800.
- ¹⁵¹ W. H. Weber and J. Lambe, *Appl. Opt.*, 1977, **16**, 2684.
- ¹⁵² J. A. Levitt and W. H. Weber, *Appl. Opt.*, 1977, **16**, 2689.

- ¹⁵³ R. Reisfeld, *J. Fluorescence*, 2002, **12**, 317.
- ¹⁵⁴ T. Ohyama, Y. Y. Maruo, T. Tanaka, T. Hayashi, *Sensors and actuators B: Chem.*, 1999, **59**, 16
- ¹⁵⁵ Y. Sorek, R. Reisfeld, I. Finkelstein and R. Ruschin, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**, 1169.
- ¹⁵⁶ CH. H. Depuy and O. L. Chapman, *Reacciones moleculares y fotoquímica*, capítulo 3.
- ¹⁵⁷ Hesse, Meier y Zeeh, *Métodos espectroscópicos en química orgánica*, 2ª edición
- ¹⁵⁸ S. E. Blanco, J. J. Silber and F. H. Ferretti, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 2002, **582**, 91.
- ¹⁵⁹ S. E. Blanco, E. I. Gasull and F. H. Ferretti, *Spectrochim Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2003, **59**, 2985.
- ¹⁶⁰ B. M. Baughman, E. Stennett, R. E. Lipner, A. C. Rudowsky and S. J. Schimidtke, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 8011.
- ¹⁶¹ M. Zayat, R. Pardo and D. Levy, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 2899.
- ¹⁶² R. Pardo, M. Zayat and D. Levy, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 1734
- ¹⁶³ D. Avnir, D. Levy and R. Reisfeld, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, 5956.
- ¹⁶⁴ Y. Lu and A. Penzkofer, *Chem. Phys.*, 1986, **107**, 175.
- ¹⁶⁵ D. Avnir, D. Levy and R. Reisfeld, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, 5956.
- ¹⁶⁶ Y. Lu and A. Penzkofer, *Chem. Phys.*, 1986, **107**, 175.
- ¹⁶⁷ M. Zayat and D. Levy, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 727.

Capítulo 4

**Evaluación de los recubrimientos sol-gel en
condiciones de termo-vacío para su uso en
aplicaciones aeroespaciales.**

4 Evaluación de los recubrimientos sol-gel en condiciones de termo-vacío para su uso en aplicaciones aeroespaciales.

4.1 Introducción

Cualquier dispositivo o material que vaya a estar a bordo de un vehículo espacial debe ser capaz de sobrevivir a las condiciones extremas del ambiente espacial manteniendo sus propiedades y funciones hasta el final de la misión espacial¹⁶⁸⁻¹⁷¹. En este sentido, a cada dispositivo o material que vuela en una misión espacial por primera vez se le somete a campañas de validación y calificación en las que se miden sus requisitos de funcionamiento en el laboratorio, simulando un entorno espacial que se aproxima a las condiciones espaciales reales de la misión.

4.1.1 Entorno espacial

Los componentes más relevantes del ambiente espacial son:

1. Radiación ultravioleta:

La radiación ultravioleta en el espacio es especialmente dañina debido a la ausencia de ozono, molécula responsable de filtrar la radiación UV más energética del sol. La energía proporcionada por la radiación UV es suficiente para alterar los enlaces moleculares de diferentes materiales modificando de forma drástica sus propiedades ópticas, térmicas eléctricas y mecánicas. La radiación UV es especialmente dañina para los materiales orgánicos¹⁷² que absorben fuertemente esta energía porque presentan bandas de absorción en este rango. Sin embargo, aunque estos materiales son más sensibles a la radiación UV que los materiales inorgánicos, algunos presentan muchas ventajas que les hacen más adecuados para aplicaciones aeroespaciales. Algunos ejemplos de dispositivos o materiales orgánicos utilizados o que van a ser utilizados en próximas misiones aeroespaciales son por ejemplo los retardadores variables basados en cristal líquido^{170,173} (*LCVRs: Liquid Crystal Variable Retarders*) que van a ser utilizados como moduladores de la polarización de la luz en dos instrumentos de la misión Solar Orbiter de la

Agencia Espacial Europea, que son SO/PHI (*Solar Orbiter Polarimetric and Helioseismic Imager*) y METIS (*Multi-Element Telescope for Imaging and Spectroscopy*). Los objetivos científicos de esta misión incluyen el estudio de la heliosfera del sol, el viento solar, la corona solar, la actividad solar y cómo las erupciones solares producen la radiación de partículas energéticas. El principal componente de estos dispositivos son moléculas orgánicas de cristal líquido. La elección de los cristales líquidos con respecto a sus homólogos inorgánicos que serían retardadores rotatorios como por ejemplo retardadores de cuarzo cristalino, calcita o mica se debe principalmente a que los cristales líquidos evitan el uso de sistemas rotatorios y mecanismos que consumen energía y presentan mayor peso y mayor volumen, además de que los sistemas rotatorios o mecanismos tienen tasas de fallo muy altas en misiones aeroespaciales.

Los cristales líquidos fueron también utilizados en la misión aeroespacial IKAROS¹⁷⁴ (*Interplanetary Kite-craft Accelerated by Radiation of the Sun*) de la Agencia Espacial Japonesa (JAXA). Esta misión consistió en un demostrador de vela solar, es decir, un dispositivo en forma de vela que utiliza la presión de la radiación del sol para impulsarse. Cada fotón interaccionando con la vela produce un pequeño empuje que causa el movimiento de la vela. El control de la orientación de la vela se llevó a cabo utilizando paneles de cristal líquido en los bordes. Mediante la aplicación de voltaje se cambian las propiedades de reflexión de estos paneles de cristal líquido pasando de dispersar fuertemente la luz lo que debilita el empuje, a transmitir toda la luz. La aplicación de voltaje solo a un lado de la vela permitió el control de rotación de la vela.

Entre los efectos de la radiación ultravioleta¹⁷⁵⁻¹⁷⁶ en las moléculas de cristal líquido se incluyen la reducción de su birrefringencia, cambio de su alineamiento y aumento de su tiempo de respuesta, lo que afecta a la funcionalidad óptica y dinámica del dispositivo.

Otro tipo de componentes que son sensibles a la radiación ultravioleta son los materiales poliméricos. Sin embargo se usan enormemente en aplicaciones aeroespaciales. Algunos ejemplos de estas aplicaciones son:

- Mantas térmicas para regular la temperatura del satélite. Las mantas térmicas consisten en varias capas poliméricas donde, a) se dispersa un pigmento negro para absorber la luz o b) se deposita una capa de aluminio

para reflejar la luz. La capa polimérica habitualmente está basada en Mylar® (tereftalato de polietileno) o Kapton® (polimida).

-Los adhesivos basados en polímeros se utilizan muy habitualmente en los vehículos aeroespaciales. Los adhesivos más usados son los basados en resinas epoxi que se forman a través de la mezcla de dos componentes. Existe un gran número de adhesivos comerciales disponibles para satélites que cumplen con los requisitos de las misiones aeroespaciales como: tasas de desgasificación baja, alta durabilidad del pegado y un rango amplio de temperatura de trabajo. Otro tipo de adhesivos que se utilizan habitualmente para pegar elementos ópticos entre sí como lentes y fibras ópticas debido a su alta transparencia en el visibles son los fotopolímeros que se curan a través de ultravioleta. La empresa Norland Optical Adhesive (NOA) tiene una gran variedad de adhesivos fotopoliméricos para aplicaciones ópticas aeroespaciales.

-Aislamiento de cables, basados en polímeros. El teflón es el más usado debido a que es inerte químicamente. Sin embargo, presenta una baja estabilidad frente a la radiación. Se han desarrollado otro tipo de polímeros como el fluoruro de polivinilideno (PVDF) que presenta una alta estabilidad para ambientes con altas dosis de radiación.

El efecto de la radiación ultravioleta en los materiales poliméricos incluye la rotura de cadenas poliméricas y el entrecruzamiento posterior de las nuevas cadenas formadas entre sí. Estos procesos dan lugar a una serie de cambios en las propiedades ópticas, como pérdida de transmisión óptica que da lugar al amarilleamiento o decoloración del material polimérico, cambios en las propiedades termo-ópticas (coeficiente termo-optico: dn/dT), cambios en las propiedades mecánicas (resistencia a la ruptura, módulo elástico, elongación y dureza) y térmicas (coeficiente de expansión térmica lineal), agrietamientos y desgaste. Aunque hay polímeros altamente resistentes a ambientes con alta intensidad de radiación (tanto ultravioleta como gamma o protones), como el Kapton® (polimida) que se utiliza muy habitualmente en proyectos aeroespaciales, en aplicaciones de aislamiento eléctrico y electrónico o como sustrato para cables planos flexibles o circuitos impresos.

2. Entorno de radiación

El entorno de radiación esta compuesto por una amplia gama de partículas energéticas entre los KeV y MeV. Estas partículas se encuentran atrapadas en el campo geomagnético o bien son flujos de partículas que atraviesan el entorno terrestre, procedentes del exterior del sistema solar.

Existen tres fuentes principales de radiación en el espacio:

-Radiación Atrapada: Fundamentalmente protones y electrones girando en el campo geomagnético terrestre. A este entorno de radiación se le denomina Cinturones de Van Allen. La energía de las partículas en este entorno puede llegar a decenas de MeV.

-Rayos Cósmicos: Iones energéticos pesados con origen fuera del sistema solar. Se puede decir que es un flujo de núcleos ionizados, principalmente H (85%), He (14%) y un 1% de iones pesados que abarcan toda la tabla periódica, con energías entre 10⁸-10⁹ eV.

- Protones Solares: Partículas energéticas, principalmente protones, que emiten los eventos solares. A estos protones también se le suman partículas alfa e iones pesados. El rango energético oscila entre los cientos de KeV a los cientos de MeV.

Los efectos producidos por el entorno de radiación se pueden dividir en dos tipos: Ionización y Desplazamiento Atómico que pueden producir alteraciones en las prestaciones de los materiales de forma continuada, por acumulación (Dosis), o bien crear alteraciones que no perduran con el tiempo (Efectos Transitorios). Por ejemplo, en los sistemas ópticos, la interacción de la radiación ionizante con vidrio¹⁷⁷ produce la formación de pares de iones (electrones libres y huecos positivos) que quedan atrapados en defectos de la estructura del material como vacantes, átomos intersticiales, impurezas o átomos de oxígeno no enlazados. Estas cargas atrapadas crean nuevas configuraciones electrónicas que absorben la luz y producen el oscurecimiento del vidrio. Las bandas de absorción resultantes se llaman centros de color. Esto afecta a la transmisión del sistema óptico disminuyendo la relación señal-ruido del instrumento. Debido al cambio en las propiedades de absorción del material esto produce un cambio en la parte real del índice de refracción complejo (n) por la consistencia de Kramers-Kronig, lo que implica también una degradación en el funcionamiento óptico del sistema.

Otro de los efectos conocidos de la radiación ionizante sobre los materiales es el aumento de la conductividad eléctrica y el aumento de la carga de la superficie¹⁷⁸⁻¹⁷⁹ de materiales aislantes o semiconductores pudiendo producir degradación en el funcionamiento eléctrico de estos componentes o de todo el instrumento del satélite.

3. Condiciones de termo-vacío:

La ausencia de presión en el espacio origina la pérdida parcial de masa de un dispositivo o material debido a procesos de desorción, difusión o descomposición térmica que se conoce como desgasificación, que puede reducir las prestaciones del material, así como la contaminación de los componentes vecinos. Esta pérdida de masa puede derivar en una pérdida de funcionalidad del propio componente, así como producir la contaminación de otros componentes dentro del satélite. Es especialmente significativo la contaminación en sistemas ópticos, donde las restricciones a la desgasificación de los componentes son mucho más exigentes, ya que la deposición de estas moléculas desgasificadas pueden reducir la transmitancia y la calidad del sistema óptico completo.

La temperatura del satélite es un importante factor a tener en cuenta. Sin atmósfera, la energía térmica puede ser sólo transferida a través de conducción y radiación haciendo que las temperaturas puedan oscilar entre los -160°C y los 180°C. Aunque estas temperaturas variarán en función de la misión, del tipo de control térmico y de la ubicación del material en el satélite (exterior o interior). Los materiales que se utilizan deben mostrar una resistencia a la variación térmica muy importante, así como una tasa de desgasificación muy baja, incluso a temperaturas muy altas, cuando estos efectos son más pronunciados. Tanto las altas como las bajas temperaturas que se dan en un satélite, pueden degradar las propiedades funcionales de los componentes y los materiales. Otro problema a tener en cuenta son los cambios bruscos de temperatura en múltiples ocasiones (ciclados térmicos) que pueden producir una fatiga térmica y mecánica en los materiales.

La desgasificación de los materiales en vacío se cuantifica mediante unos parámetros estandarizados que son:

-TML (*Total mass loss*): Pérdida de masa total del material desgasificado que se mantiene a una temperatura constante y operando a una presión

durante un tiempo especificado. El valor de TML es la diferencia entre la masa de una muestra medida antes y después del test, y expresa en porcentaje.

-WVR (*Water vapour regained*): Masa de vapor de agua recuperada por la muestra después del paso opcional de reacondicionamiento. WVR es la diferencia en masa de la muestra después de los tests TML y CVCM y después de la exposición a condiciones atmosféricas y a una humedad relativa de 65% a temperatura ambiente (22 ± 3)°C.

-RML (*Recovered mass loss*): Pérdida de masa total de una muestra sin tener en cuenta el agua absorbida ($RML = TML - WVR$)

-CVCM (*Collected volatile condensable material*): cantidad de material desgasificado de una muestra testada que condensa en un colector mantenido a una temperatura especificada durante un tiempo especificado. El valor de CVCM es la diferencia entre la masa de la placa del colector antes y después del test.

Los materiales y componentes del vehículo aeroespacial se pueden proteger en mayor o menor medida de este ambiente. Por ejemplo, es habitual la utilización de escudos térmicos y ventanas ópticas con filtros que reflejan fuertemente la radiación IR para reducir la temperatura en el interior del satélite, la utilización de sistemas térmicos activos como calentadores para mantener constante la temperatura de determinados componentes de la carga útil del satélite, el uso de filtros de radiación UV, el uso de vidrios endurecidos para espacio para la fabricación de dispositivos ópticos y lentes, que dopados con pequeñas cantidades de cerio evitan que se produzcan centros de color y por tanto la disminución de la transmitancia en todo el sistema óptico. Sin embargo, un requisito en los proyectos aeroespaciales es el estudio de todos los componentes y materiales de un satélite bajo las condiciones espaciales de la misión para conocer el comportamiento de éstos bajo estas condiciones y determinar su idoneidad para volar en una misión espacial.

4.1.2 Materiales sol-gel en aplicaciones aeroespaciales

El método sol-gel ofrece muchas ventajas para su uso en aplicaciones aeroespaciales debido a la posibilidad de fabricación de dispositivos de bajo coste, baja masa y pequeño tamaño, y a su versatilidad para adaptar las propiedades del material sol-gel a las necesidades de la aplicación mediante el

control de sus parámetros de preparación y procesado. Algunos de los ejemplos de la aplicación de los materiales sol-gel en aplicaciones aeroespaciales son:

-Recubrimientos sol-gel para tratamiento de superficies de metales y de aleaciones metálicas para mejorar la adhesión de los sistemas de pinturas y para protección contra la corrosión. Estos recubrimientos están patentados y comercializados bajo la marca SOCOGEL¹⁸⁰⁻¹⁸¹ y se basan en recubrimientos híbridos formados a través de la mezcla de soluciones sol-gel de sales de zirconio y alcóxidos modificados orgánicamente. Las compañías aeronáuticas Airbus y Boeing utilizan estos recubrimientos para mejorar la adhesión de las pinturas de los aviones en el exterior. Una de las principales ventajas de estos recubrimientos es que sustituyen a los compuestos cromatados, altamente tóxicos.

-Un nanosensor magnético¹⁸² basado en la incorporación de nanopartículas magnéticas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en una matriz de sílice preparada mediante el método sol-gel. Este nanosensor magnético fue incorporado en el satélite Nanosat-01 a bordo del Ariane 5. El principal objetivo de este satélite fue probar el funcionamiento de micro y nanotecnologías en ambiente espacial. El nanosensor magnético desarrollado mediante la técnica sol-gel fue el responsable del posicionamiento y orientación del nanosatélite mediante la detección del campo magnético terrestre utilizando el efecto magneto-óptico de Faraday.

-Los aerogeles¹⁸³ son materiales con una estructura tridimensional de óxidos inorgánicos altamente porosa y con una gran área de superficie interna. El método más común para la preparación de aerogeles es el método sol-gel. Una vez formada la estructura tridimensional del gel mediante las reacciones de hidrólisis y condensación de los alcóxidos precursores se lleva a cabo el proceso de eliminación de los disolventes que se encuentran atrapados en la porosidad del gel. Para evitar el colapso de los poros debido al paso de los disolventes de estado líquido a gaseoso que se produciría en una evaporación convencional, el secado del gel se realiza en condiciones de secado supercrítico. Los aerogeles son materiales que presentan una densidad muy baja, que puede oscilar entre 0.003 y 0.35 g/cm³, un área de superficie interna entre 600 y 1000 m²/g y un porcentaje de sólidos entre 0.13 y 15%, siendo el

resto del material espacio libre. Estos aerogeles presentan principalmente dos tipos de aplicaciones en el sector aeroespacial, que son: la captura de micrometeoritos o polvo cósmico para el análisis posterior de su estructura y composición química, y como aislante térmico y protector contra el fuego debido a una conductividad térmica muy baja alrededor de 0.015 W/mK y a su punto de fusión mayor de 1200°C . Entre los ejemplos de aerogeles comercializados se incluyen mantas de aerogel de silica (de la empresa Aspen Aerogels) de un espesor de 7mm que pueden soportar una llama de 1100°C durante 15 minutos manteniendo sus propiedades y consiguiendo temperaturas en el lado opuesto de 150°C .

4.1.3 Objetivo del estudio

El objetivo de este trabajo es analizar los dos tipos de materiales híbridos sol-gel que hemos preparado en esta tesis, es decir, películas dopadas con moléculas fluorescentes como la rodamina 6G y películas dopadas con moléculas que absorben la radiación UV como la molécula AUV5, bajo condiciones de termo-vacío con el objetivo de hacer una evaluación preliminar sobre la posibilidad de utilizar estos materiales en la industria aeroespacial. Las películas consistieron en matrices de sílice modificadas orgánicamente con grupos fenil y pentafluorofenil donde se incorporaron las moléculas de rodamina 6G y AUV5. La cantidad de grupos modificadores de la matriz se seleccionó cuidadosamente, ya que el uso de altas concentraciones de grupo fenil da lugar a matrices con una porosidad abierta y por tanto mayor facilidad de desorción de las moléculas, lo cual además es mucho más relevante en entornos de alto vacío. La desorción de altas cantidades de moléculas de la matriz sol-gel produciría la reducción de la funcionalidad del recubrimiento, así como la posible contaminación de los componentes del entorno en la carga útil de un satélite. Por otro lado, la modificación de la matriz de sílice con grupos fenil da lugar a materiales más flexibles, con menores posibilidades de agrietamiento y por tanto más adecuados para soportar entornos ambientales con cambios drásticos de temperatura. Para seleccionar la composición final de los recubrimientos híbridos se tomó un compromiso entre estos dos parámetros.

El estudio de las películas sol-gel en condiciones de termo-vacío incluyó la determinación de sus coeficientes termo-ópticos (dn/dT) y sus coeficientes de expansión térmica lineal (α) en un rango de temperaturas entre 343K y 77K, así como la caracterización de las tasas de desgasificación de las moléculas de rodamina 6G y AUV5 a diferentes temperaturas usando la técnica de elipsometría espectroscópica de ángulo variable. La elipsometría¹⁸⁴⁻¹⁸⁵ es una técnica de caracterización de las propiedades ópticas de superficies y recubrimientos basada en la medida del cambio del estado de polarización de un haz de luz al ser reflejado o transmitido por un medio. La elipsometría mide este cambio de polarización de la luz y lo interpreta en función de las propiedades ópticas de los medios involucrados. Mediante la medida de los dos coeficientes elipsométricos, Psi (Ψ) y Delta (Δ), se puede obtener la ley de dispersión de las componentes real (n) e imaginaria (k) del índice de refracción complejo. También se puede obtener el espesor de recubrimientos monocapa o multicapas, así como otras propiedades de los recubrimientos y superficies, como la rugosidad, inhomogeneidad del espesor, grado de cristalinidad y anisotropía. La alta sensibilidad de la técnica de la elipsometría permite por ejemplo determinar las constantes ópticas y el espesor de capas monoatómicas o monomoleculares como el grafeno¹⁸⁶, adsorción de moléculas de gas¹⁸⁷ o moléculas orgánicas¹⁸⁸ adheridas a la superficie de un material

4.1.3.1 Propiedades termo-ópticas

Las propiedades termo-ópticas de los recubrimientos que se han estudiado en este trabajo son el coeficiente termo-óptico y el coeficiente de expansión térmica lineal del material. El coeficiente termo-óptico (dn/dT) se define como la variación del índice de refracción con la temperatura. La teoría más aceptada sobre el coeficiente termo-óptico en materiales es la teoría de Prod'homme¹⁹⁵, según la cual el coeficiente termo-óptico exhibido por un material resulta de la combinación de dos factores principalmente, el cambio de densidad y el cambio de la polarizabilidad electrónica del material con la temperatura. Se define con la ecuación:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} (\Phi - \beta), \quad (4-1)$$

donde dn/dT es el coeficiente termo-óptico, n es el índice de refracción, Φ es el cambio de la polarizabilidad electrónica con la temperatura y β es el coeficiente de expansión térmica volumétrica con la temperatura, que puede ser aproximado a 3α ,¹⁸⁹⁻¹⁹⁰ asumiendo expansión térmica isotrópica, donde α es el coeficiente de expansión térmica lineal. El coeficiente de expansión térmica lineal α en un rango de temperatura se define como:

$$\alpha = \frac{1}{d_0} \frac{\Delta d}{\Delta T} \quad (4-2)$$

donde d_0 es el espesor original, Δd es el cambio en el espesor y ΔT es el cambio en temperatura.

La densidad del material disminuye al aumentar la temperatura, causando un descenso en el número de especies polarizables por unidad de volumen y resultando en un descenso en el índice de refracción. Por otro lado, la polarizabilidad de las especies individuales del material aumenta al aumentar la temperatura, lo que causa un incremento en el índice de refracción. Si el término de la polarizabilidad electrónica es dominante, el índice de refracción incrementa con la temperatura. Por otro lado, el coeficiente termo-óptico es negativo cuando el término de expansión térmica es dominante. La sílice, por ejemplo, presenta un coeficiente termo-óptico positivo con un valor alrededor de $1 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$, ya que generalmente los materiales inorgánicos muestran cambios más grandes en el término de la polarizabilidad electrónica que en la densidad del material. Sin embargo, en materiales poliméricos y en materiales híbridos¹⁸⁹⁻¹⁹¹ orgánico-inorgánicos el cambio en la densidad con la temperatura es predominante con respecto al cambio en la polarizabilidad electrónica lo que explica que estos materiales presenten valores negativos del coeficiente termo-optico en torno a 10^{-4}K^{-1} , aunque este valor varía dependiendo de la concentración y naturaleza de los modificadores orgánicos del material híbrido¹⁹², mostrando valores más negativos del coeficiente termo-óptico al aumentar la concentración y el peso molecular del modificador orgánico.

4.2 Descripción experimental

4.2.1 Preparación de los recubrimientos

Se prepararon dos tipos de recubrimientos, unos dopados con el colorante rodamina 6G y el otro con las moléculas absorbentes de ultravioleta AUV5. Los recubrimientos se modificaron orgánicamente con el grupo orgánico fenil para las matrices dopadas con rodamina 6G. Para los recubrimientos dopados con moléculas AUV5 se utilizaron dos tipos de modificadores orgánicos, los grupos fenil y penta-fluorofenil. Estos dos tipos de grupos orgánicos se escogieron por su capacidad de albergar grandes cantidades de moléculas orgánicas, además del hecho de que fueron las matrices que mostraron mayor estabilidad de las moléculas frente a desorción de acuerdo a los resultados del capítulo 3 de esta tesis doctoral. La composición de los recubrimientos se muestra en la Tabla 4-1.

Reactivo	Relación molar	Reactivo	Relación molar
TEOS	0.9	TEOS	0.8
PhTES	0.1	PhTES/pFPh	0.2
H ₂ O	1.8	H ₂ O	1.9
Etanol	2.0	Etanol	2.0
Rodamina 6G	0.006	AUV5	0.05
H ⁺	0.085	H ⁺	0.085

Tabla 4-1. Composición molar de los recubrimientos preparados para el análisis de sus propiedades en condiciones de termo-vacío. A la izquierda recubrimiento dopado con rodamina 6G. A la derecha recubrimiento dopado con AUV5.

La diferencia en la concentración de los grupos orgánicos modificadores de la matriz para los dos tipos de películas preparadas (películas dopadas con rodamina 6G, con una relación molar PhTES/TEOS de 0.9:0.1 y películas dopadas con AUV5, con una relación molar grupo orgánico/TEOS de 0.8:0.2), se debe a que para realizar satisfactoriamente su función, la película dopada con las moléculas absorbentes de UV necesita mayores concentraciones de moléculas para reducir fuertemente la radiación UV y por tanto es necesario mayores concentraciones de grupos orgánicos modificadores de la matriz. En cambio, la concentración de moléculas de rodamina 6G para conseguir una alta intensidad de fluorescencia es baja entre $3.0 \cdot 10^{-4}$ - $6.0 \cdot 10^{-4}$ (Relación molar Rh6G/Si). De modo que, para este caso la concentración de grupos feniles con

las que se modificó la matriz es más baja para evitar la desorción de las moléculas en alto vacío. No se utilizaron matrices exclusivamente inorgánicas de sílice, ya que en condiciones de cambios drásticos de temperatura estos materiales se craquean fácilmente para los espesores preparados.

Los recubrimientos fueron depositados por *spin-coating* sobre obleas de silicio para realizar las medidas elipsométricas y sobre sustratos de vidrio para medir los espectros de absorción de las películas e introducir la información de las bandas de absorción en los modelos elipsométricos.

4.2.2 Caracterización elipsométrica

Se han determinado los coeficientes elipsométricos Psi (ψ) y Delta (Δ) en el rango entre 350 a 900 nm para el caso del recubrimiento preparado con rodamina 6G y entre 250 a 900 nm para el caso del recubrimiento dopado con moléculas de AUV5, ya que esas moléculas muestran sus bandas de absorción en el rango del UV. Las medidas se realizaron en dos ángulos de incidencia, a 65° y 75° en configuración de reflexión. La utilización de múltiples ángulos a la medida de las muestras proporciona nueva información para asegurar la unicidad de los resultados del modelo. Las medidas de transmisión de las muestras depositadas en sustratos de vidrio fueron realizadas en el elipsómetro, usando la configuración de transmisión a un ángulo de incidencia de 0° y en el mismo rango espectral que las medidas elipsométricas de las muestras depositadas sobre las obleas de silicio.

4.2.3 Análisis elipsométrico

Para el análisis elipsométrico se utilizó un modelo de osciladores generalizados, el cual mantiene la consistencia de Kramers-Kronig, que relaciona la parte real e imaginaria de las constantes dieléctricas (ϵ_1 y ϵ_2)

La función dieléctrica compleja se define como:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (4-3)$$

donde ϵ_1 y ϵ_2 son las componentes real e imaginaria de la función dieléctrica compleja, respectivamente. Así mismo, la función dieléctrica compleja está relacionada con el índice de refracción complejo \tilde{n} como:

$$\tilde{\epsilon} = \tilde{n}^2; \quad \tilde{n} = n + i\kappa \quad (4-4)$$

donde n es la componente real del índice de refracción y k es la componente imaginaria del índice de refracción o coeficiente de extinción.

El coeficiente de extinción κ depende linealmente del coeficiente de absorción lineal α como:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (4-5)$$

donde λ es la longitud de onda. El coeficiente de absorción lineal α se relaciona con la ley de Lambert-Beer como:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (4-6)$$

donde d es el espesor del material que la luz atraviesa. El coeficiente de absorción lineal α se define como el producto de la absorptividad del atenuador (ϵ_A) por su concentración en la película.

$$\alpha = \epsilon_A c \quad (4-7)$$

En el rango UV-visible caracterizado (250-800 nm) la película de sílice es transparente. Los atenuadores corresponden a las moléculas incorporadas en la porosidad de la película sol-gel, es decir, las moléculas de rodamina 6G con bandas de absorción en el rango 450-575, las moléculas de AUV5 en el rango 250-400 y los grupos modificadores de la matriz (los grupos feniles) que muestran su absorción entre 250-270nm.

Despejando la ecuación 3 se tiene que el coeficiente de extinción se puede expresar como:

$$k = \frac{\epsilon c \lambda}{4\pi} \quad (4-8)$$

lo que significa que el coeficiente de extinción k es directamente proporcional a la absorptividad molar de las moléculas que se encuentran incorporadas en el recubrimiento y a su concentración.

Para ajustar la constante dieléctrica compleja (ϵ_2) se utilizaron osciladores gaussianos correspondientes a los picos de absorción de las moléculas. La ecuación 7 muestra la expresión matemática de un pico gaussiano, donde E_g es la posición del pico gaussiano, A_g es la amplitud y Br_g es el ancho a la mitad de la amplitud del pico.

$$\epsilon_{2g} = A_g e^{-\left(\frac{E-E_g}{Br_g}\right)^2} \quad (4-9)$$

La posición del pico gaussiano, la amplitud y su anchura se ajustan y se fijan de las medidas de transmisión realizadas a las muestras depositadas en portas de vidrio. Después, durante los experimentos en termo-vacío estos parámetros se dejan libres para determinar los cambios en las bandas de absorción de las moléculas como resultado del experimento.

El error de mínimos cuadrados (MSE) se usa para cuantificar la diferencia entre los datos experimentales y los datos del modelo. Un MSE pequeño implica un mejor modelo de ajuste a los datos. El algoritmo Levenberg-Marquardt se usa para minimizar el MSE. También se evaluó la correlación en los parámetros del modelo elipsométrico para asegurar la unicidad de la medida. Un valor de correlación > 0.92 entre dos parámetros indica que existe una correlación entre esos dos parámetros.

En los modelos elipsométricos, fue necesario incluir una pequeña no uniformidad en el espesor del recubrimiento (1.5-3%), lo que significa que estas muestras presenta una leve inhomogeneidad en el espesor. El método para depositar los recubrimientos, que fue *spin-coating*, genera recubrimientos con espesores más pequeños en el centro de la muestra cuando se compara con el borde del sustrato debido a la fuerza centrífuga. No se incluyeron otros parámetros en el modelo como rugosidad superficial, ya que no mejoraron la bondad del ajuste.

Todos los resultados de la regresión obtenidos de ajustar los datos experimentales elipsométricos de este capítulo se muestran en el anexo I, donde se incluyen todos los parámetros del modelo de osciladores generalizados, los valores de MSE y el máximo valor de correlación para cada parámetro.

4.2.4 Experimentos en condiciones de termo-vacío

Primero se realizaron las medidas de los espectros de transmisión de las muestras depositadas en los sustratos de vidrio con el elipsómetro para determinar la posición, anchura e intensidad de las bandas de absorción de las moléculas de rodamina 6G y AUV5 e introducir esta información posteriormente en el modelo elipsométrico. Después se introdujeron las muestras depositadas sobre obleas de silicio en el criostato de alto vacío con sus ventanas previamente calibradas.

Las muestras introducidas en el criostato se caracterizaron inicialmente a temperatura ($\sim 300\text{K}$) y presión ambiente y el modelo teórico elipsométrico obtenido de ajustar los datos experimentales de esta medida se usó como punto de partida para ajustar los modelos experimentales de las medidas posteriores. Se hizo vacío y la temperatura se elevó hasta los 303K para empezar los experimentos. Se realizaron dos tipos de experimentos:

1. Análisis de la desgasificación

En este experimento la muestra se sometió a condiciones de alto vacío ($\sim 1 \cdot 10^{-6}$ mbar) y a las temperaturas 303K , 323K y 343K durante 24 horas a cada temperatura con el objetivo de determinar si las moléculas de rodamina 6G y las moléculas de AUV5 desgasifican. En la Figura 4-1 se muestra un diagrama de este experimento.

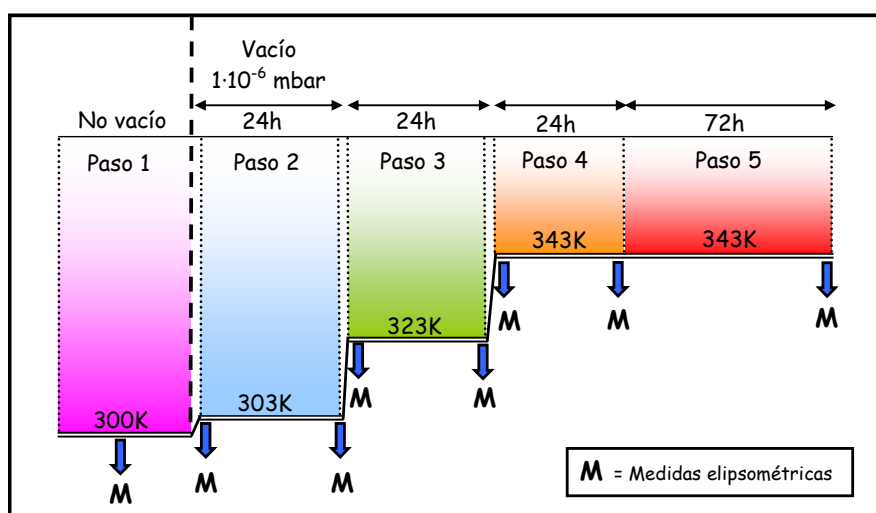


Figura 4-1. Análisis de la desgasificación

Durante este experimento, se realizaron medidas elipsométricas al comienzo y al final de las 24 horas a cada temperatura para cuantificar cambios en la ley de dispersión de n , k y el espesor de la muestra. Después, las muestras se sometieron a 343K durante 72 horas para eliminar todas las moléculas volátiles de los recubrimientos y estudiar sus propiedades termo-ópticas. La eliminación de todas las moléculas volátiles permite asegurar que todos los cambios que tengan lugar serán debidos a los cambios en las propiedades termo-ópticas de la muestra y no a cambios producidos por desgasificación de moléculas.

2. Análisis de las propiedades termo-ópticas

El comportamiento termo-óptico de los recubrimientos, es decir, el coeficiente termo-óptico (dn/dT), el coeficiente de expansión térmica lineal (α) y la variación de las bandas de absorción de las moléculas incorporadas en los recubrimientos sol-gel híbridos (moléculas de rodamina 6G y moléculas AUV5) se estudiaron en el rango de temperaturas mostrado en la Figura 4-2. La temperatura se bajó desde 343K hasta 77K, midiendo a las temperaturas especificadas en el diagrama y finalmente se elevó hasta 303K para comparar con la medida de 303K inicial y determinar cambios o daños en el recubrimiento.

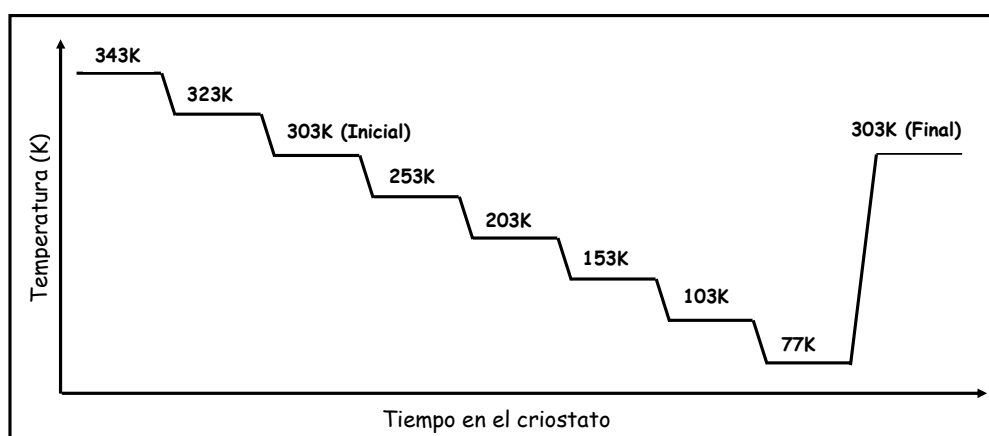


Figura 4-2. Análisis de propiedades termo-ópticas

4.3 Películas híbridas sol-gel dopadas con rodamina 6G

La estructura porosa de la matriz de sílice modificada orgánicamente con grupos fenil donde se han incorporado las moléculas de rodamina 6G se muestra en la esquema de la Figura 4-3.

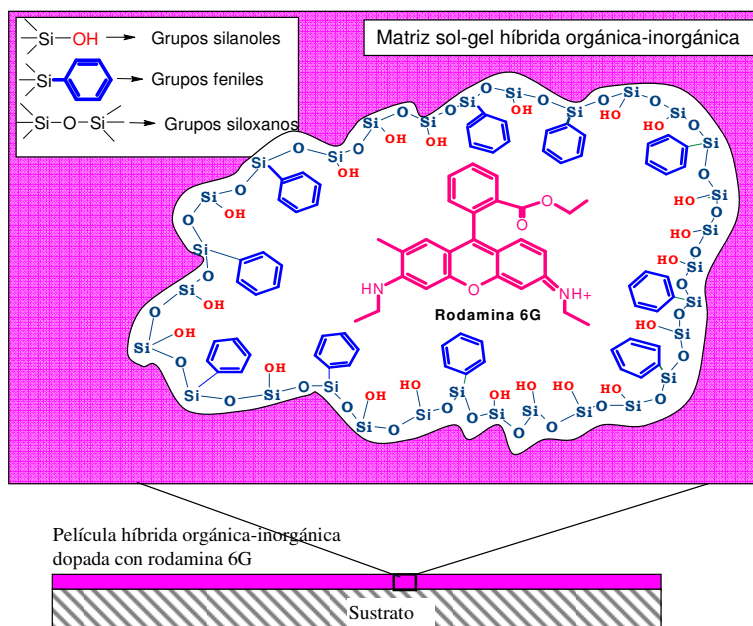


Figura 4-3. Esquema de la estructura porosa de la matriz de sílice modificada orgánicamente con grupos fenil y dopada con moléculas de rodamina 6G.

4.3.1 Constantes ópticas n y k de la película dopada con rodamina 6G

El índice de refracción complejo (n y k) del recubrimiento dopado con rodamina 6G antes de someterlo a vacío se muestra en la Figura 4-4.

La rodamina 6G muestra dos bandas de absorción, una centrada en 531 nm y una banda centrada en 484 nm (como un hombro). La banda de absorción a longitudes de onda más cortas es atribuida en la literatura a la dimerización de las moléculas de rodamina, lo que causa un descenso en el rendimiento de fluorescencia. Sin embargo, en nuestro caso, este pico es pequeño, lo que implica una baja concentración de dímeros y por tanto alta eficiencia de fluorescencia. La presencia de picos de absorción en k produce un cambio en la componente real del índice de refracción n debido a la relación de Kramers-Kronig.

El ancho y el centro de la banda gaussiana centrada en 484 nm se fijó y permaneció fijado para el resto de los modelos. Sólo la amplitud se dejó libre,

ya que si se dejan libres el resto de los parámetros del pico gaussiano da lugar a resultados no reales de la absorción, debido a que la medida elipsométrica no es sensible a este pico. Por otro lado, todos los parámetros del pico gaussiano centrado en 531 nm se ajustaron en todos los modelos, lo que nos da información sobre los cambios que sufre la molécula de rodamina 6G durante los experimentos de termo-vacío.

La Figura 4-5 muestra los resultados ajustados a los datos experimentales medidos, es decir, los coeficientes elipsométricos Psi (ψ) y Delta (Δ), el % de despolarización y la medida de transmisión. El algoritmo de Levenberg-Marquardt dio lugar a un valor muy bajo de MSE (MSE= 1.232) lo que implica que el modelo utilizado para ajustar los datos experimentales es correcto. Este modelo se utilizó como punto de partida para ajustar el resto de las medidas que se fueron tomando durante los experimentos en condiciones de termo-vacío.

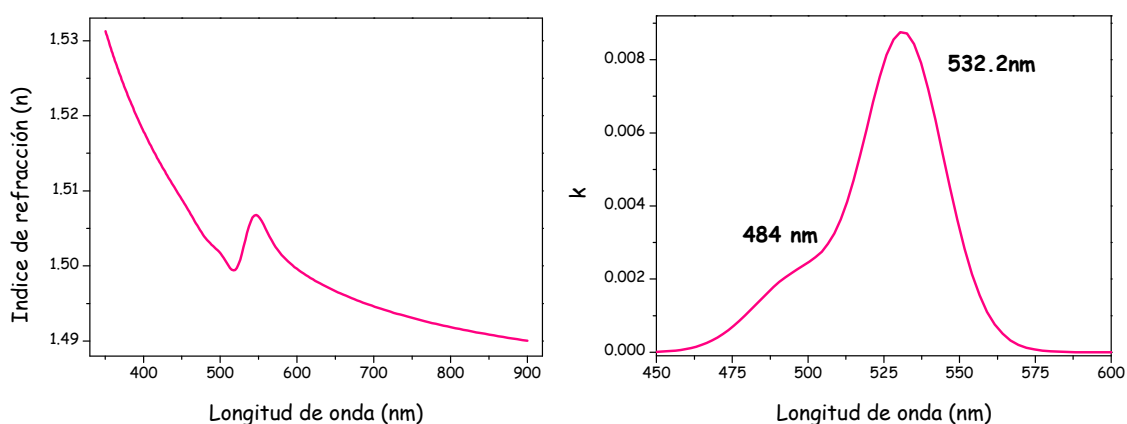
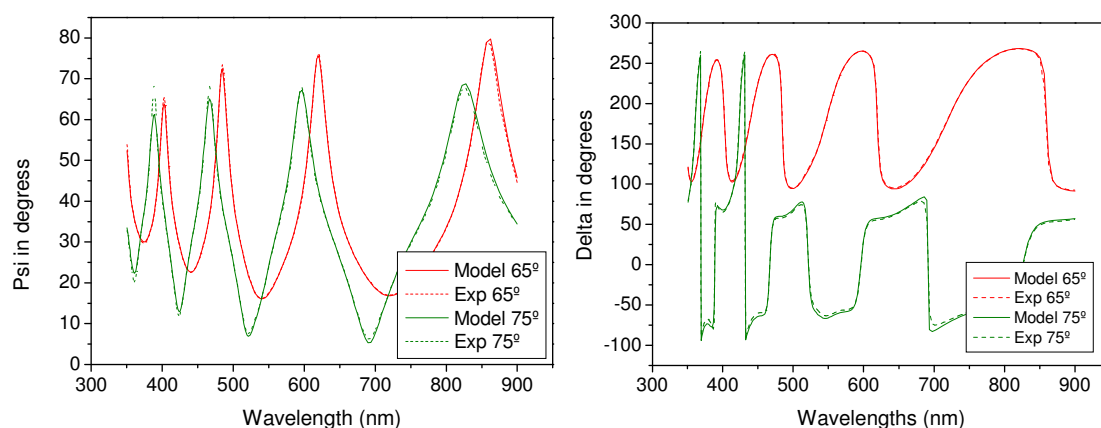


Figura 4-4. Índice de refracción complejo (n y k) del recubrimiento dopado con rodamina 6G antes de someterlo a ultra-alto vacío



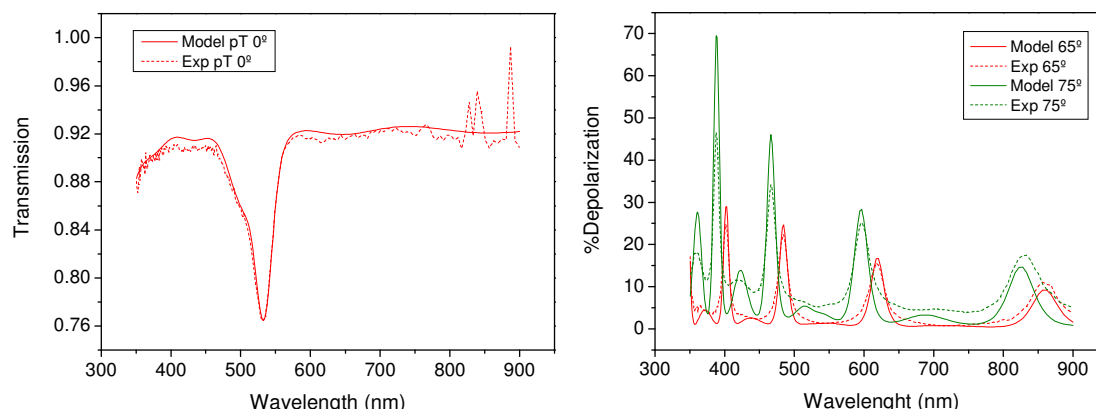


Figura 4-5. Resultados de la regresión frente a los datos experimentales de la muestra. Exp 65° y Exp 75° corresponde a los datos experimentales elipsométricos (Psi, Delta, % despolarización) a los ángulos de incidencia 65° y 75°, respectivamente. Exp pt 0° corresponde a la medida de transmisión de la muestra. “Model” corresponde a los datos ajustados usando el modelo teórico.

4.3.2 Análisis de desgasificación de la película dopada con rodamina 6G

El índice de refracción complejo (n y k) como función de la longitud de onda, correspondiente a las medidas elipsométricas tomadas como se especifica en la Figura 4-1, se muestra en la Figura 4-6. En todos los casos, los valores de MSE y la correlación (Anexo I) entre los parámetros son muy bajos.

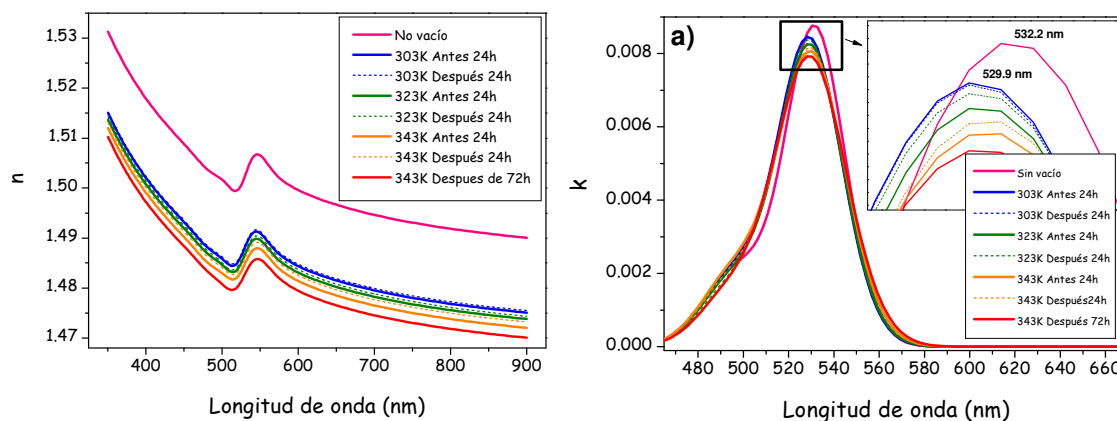


Figura 4-6. Índice de refracción complejo del recubrimiento como función de la longitud de onda a los diferentes pasos de acuerdo al diagrama de la Figura 4-1. a) Componente real (n), b) Componente imaginaria (k)

La componente real del índice de refracción (n) a $\lambda=700$ nm y el espesor del recubrimiento, así como los parámetros (amplitud y posición) de la principal banda de absorción de las moléculas de rodamina 6G se muestran en la Figura 4-7 y Figura 4-8, respectivamente.

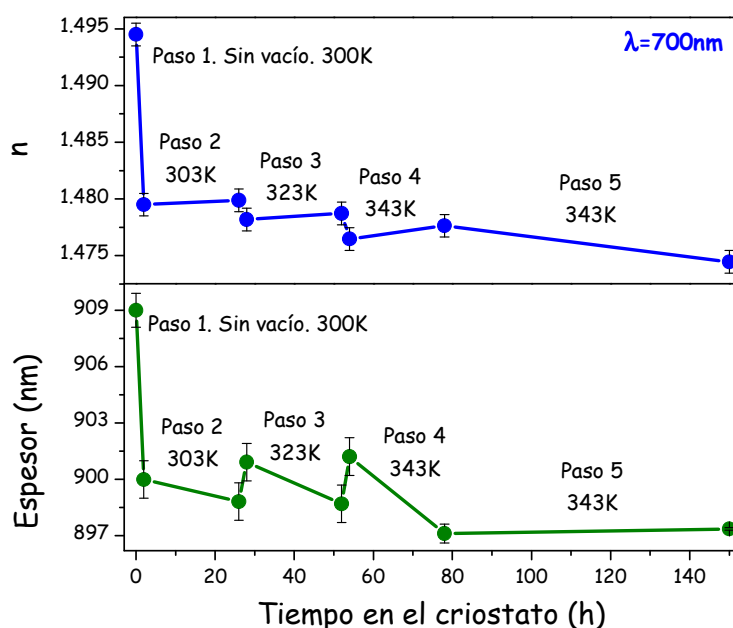


Figura 4-7. Componente real (n) del índice de refracción complejo a $\lambda=700$ nm y espesor del recubrimiento obtenidos de las medidas elipsométricas tomadas de acuerdo al análisis de desgasificación (Figura 4-1)

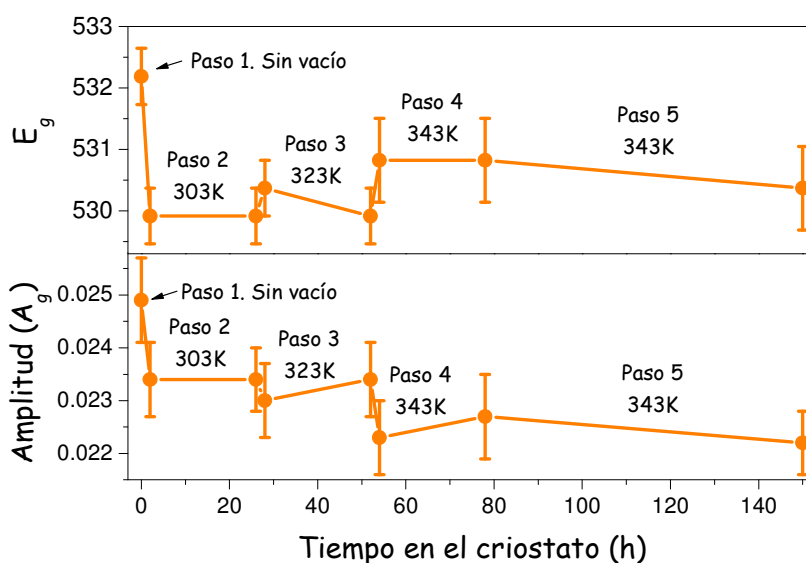


Figura 4-8. Componente imaginaria (k) del índice de refracción complejo obtenidos de las medidas elipsométricas tomadas de acuerdo al análisis de desgasificación.

El cambio más drástico sucedió justo después de iniciar el vacío en el criostato. El índice de refracción n y el espesor de las películas se redujeron notablemente. Así mismo la amplitud del pico gaussiano del coeficiente de extinción k (Figura 4-8) correspondiente a las moléculas de rodamina 6G se redujo alrededor del 3% y se produjo un desplazamiento del pico hacia longitudes de onda más cortas (desde 532.2 a 529.9 nm), lo que apunta a un

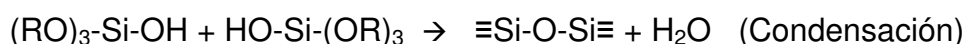
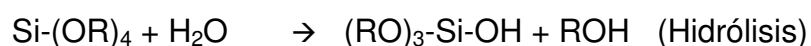
descenso en la cantidad de moléculas de rodamina 6G por desgasificación y a un cambio en el entorno químico alrededor de las moléculas.

Este descenso en la cantidad de moléculas de rodamina 6G podría contribuir al descenso observado tanto en el índice de refracción como en el espesor. Además el método sol-gel involucra el uso de moléculas de agua como reactivo, y disolventes, que durante la formación del recubrimiento permanecen en los poros del mismo. En condiciones de alto vacío estas moléculas sufren desorción. De modo que la matriz de sol-gel sería una matriz más hueca que antes de someter la muestra a vacío, lo que explicaría el descenso en el índice de refracción, a pesar del descenso en el espesor que causaría el efecto contrario.

La absorptividad molar ϵ_A de las moléculas de rodamina 6G depende de la polaridad del ambiente, efecto conocido como solvatocromismo. Las moléculas de rodamina 6G absorben a 525 nm en agua, 530 en etanol y un valor intermedio (alrededor de 528 nm), en una matriz de SiO_2 ¹⁹³. H. Weininger¹⁹⁴ et al. también estudiaron las propiedades espectroscópicas de la rodamina 6G encontrando un desplazamiento de su pico de absorción hacia longitudes de onda más cortas, desde disolventes apolares como el benceno (537 nm) hasta disolventes más polares como el agua (527 nm). De acuerdo a esto, las bandas de absorción de las moléculas de rodamina 6G se desplazan hacia longitudes de onda más cortas en entornos más polares, de modo que las moléculas se encuentran en un entorno más polar después de someter la muestra a un ambiente de vacío.

Las moléculas de rodamina 6G incorporadas en poros de la matriz sol-gel con mayores concentraciones de $\equiv\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ absorben a longitudes de onda más largas por la menor polaridad de este ambiente en comparación con los poros ricos en grupos $\equiv\text{Si}-\text{OH}$. Al mismo tiempo, la presencia de altas concentraciones de grupos fenil limita el entrecruzado de la matriz llevando a la formación de poros con estructuras más abiertas donde la desorción de las moléculas de rodamina 6G se produce más fácilmente en condiciones de vacío. La desorción selectiva de moléculas de rodamina 6G desde poros ricos en grupos fenil causaría el desplazamiento de la banda de absorción hacia longitudes de onda más corta que se observa en el experimento.

Si se comparan las medidas elipsométricas al comienzo y al final de los pasos 1, 2 y 3, se observa un incremento del índice de refracción y una reducción del espesor, que apunta a una densificación de la matriz. La técnica de sol-gel implica la hidrólisis de las moléculas de alcóxido Si(OR)_4 y R-Si(OR)_3 para dar lugar a grupos silanoles ($\equiv\text{Si-OH}$) que condensan para formar siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$):



Después de la deposición del recubrimiento, ambas reacciones continúan para producir la densificación del recubrimiento. La desgasificación de moléculas en condiciones de alto vacío, así como un incremento de la temperatura, promocionan nuevas reacciones de condensación entre los grupos silanoles libres y por tanto la densificación del recubrimiento.

Por otro lado, cuando se incrementa la temperatura durante el experimento (desde 303K a 323K y desde 323K a 343K) se produce un incremento del espesor, debido al efecto de expansión térmica, junto con un descenso del índice de refracción, lo que apunta a un coeficiente termo-óptico negativo propio de polímeros y materiales híbridos¹⁹⁵. También se observan algunos cambios en el coeficiente de extinción k en los pasos 3, 4 y 5 del experimento como se observa en la Figura 4-8 que son del mismo orden de magnitud de la incertidumbre de la medida, probablemente debido al solvatocromismo de las moléculas de rodamina 6G, causado por los cambios químicos del ambiente alrededor de las moléculas durante el proceso de densificación del recubrimiento.

Después de 72 horas a 343K, no se observan cambios en el espesor, mientras que el índice de refracción se reduce substancialmente. El hecho de que el espesor no cambie apunta a que la tasa de densificación del recubrimiento ha disminuido considerablemente y prácticamente no se han producido reacciones de densificación durante este tiempo. El descenso en el índice de refracción podría deberse entonces a la desgasificación o descomposición térmica de las moléculas de rodamina 6G durante las 72 horas a 343K. Como se observa en la Figura 4-8, se produce una reducción alrededor del 3% en la amplitud del pico gaussiano de las moléculas.

Estos resultados muestran que la mayoría de las moléculas de rodamina 6G permanecen en la película de sol-gel después del experimento de desgasificación, lo que asegura el funcionamiento y estabilidad de estos recubrimientos hasta 343K en alto vacío.

4.3.3 Propiedades termo-ópticas de la película dopada con rodamina 6G

Los índices de refracción como función de la longitud de onda correspondientes a las medidas elipsométricas tomadas como se especifica en la Figura 4-2 se muestran en la Figura 4-9. Se observa un descenso del índice de refracción n a medida que la temperatura aumenta, lo que significa que estas películas presentan un coeficiente termo-óptico negativo y por tanto el cambio de la densidad del material con la temperatura es predominante con respecto al cambio en la polarizabilidad electrónica en la teoría de Prod'Homme.

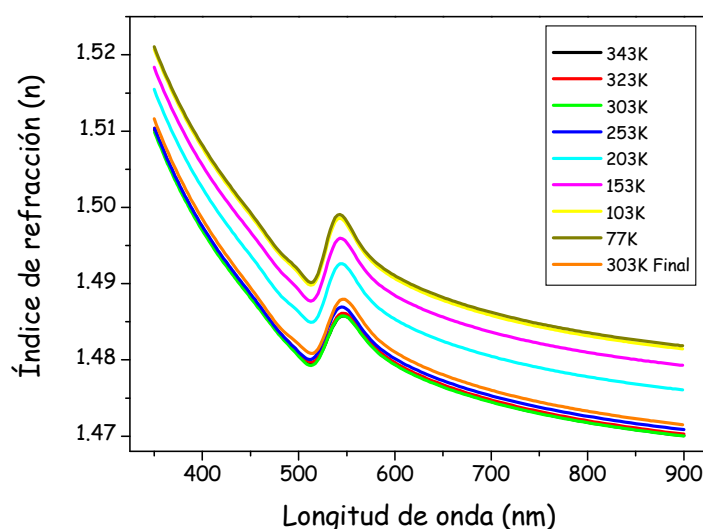


Figura 4-9. Índice de refracción n del recubrimiento a diferentes temperaturas.

La representación del índice de refracción a una longitud de onda (700 nm) y el espesor en función de la temperatura se muestra en la Figura 4-10, donde se han llevado a cabo ajustes lineales para calcular el coeficiente termo-óptico y el coeficiente de expansión lineal del recubrimiento. El valor del coeficiente termo-óptico obtenido es de $-5.05 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. El coeficiente de expansión térmica lineal (α) sobre el rango de temperatura estudiado se calculó usando la ecuación (4-2). $\Delta d/\Delta T$ se obtuvo de la pendiente del ajuste lineal del espesor frente a la temperatura, habiendo considerado el espesor original d_0

como el espesor a 293K (20°C). El valor obtenido para α fue de $5.8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Asumiendo expansión isotrópica ($\beta=3\alpha$), el coeficiente volumétrico de expansión térmica para el rango de temperatura considerado sería de $1.7 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Estos valores coinciden con los valores encontrados en la bibliografía para materiales híbridos y polímeros [189-192,195-196]

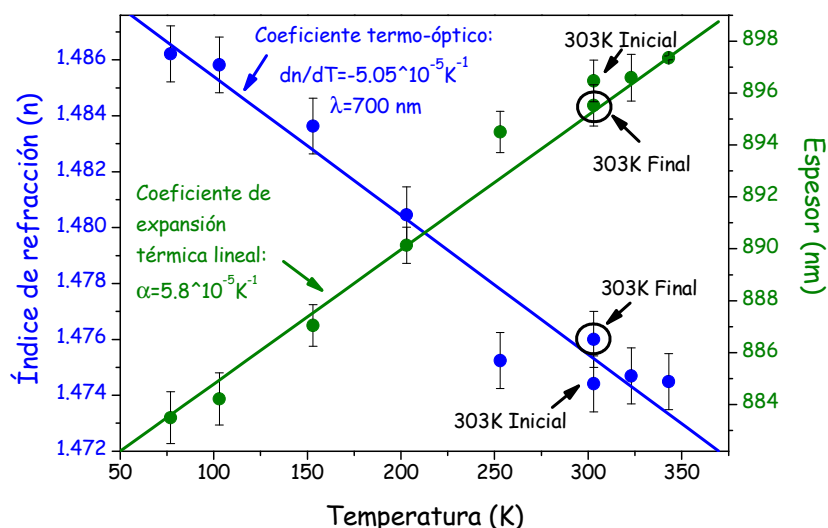


Figura 4-10. Coeficientes termo-óptico y de expansión térmica lineal del recubrimiento

El coeficiente de extinción k de la película sol-gel en el rango de temperatura entre 77K y 343K se muestran en la Figura 4-11, donde se observa una dependencia de las bandas de absorción de la rodamina 6G con la temperatura.

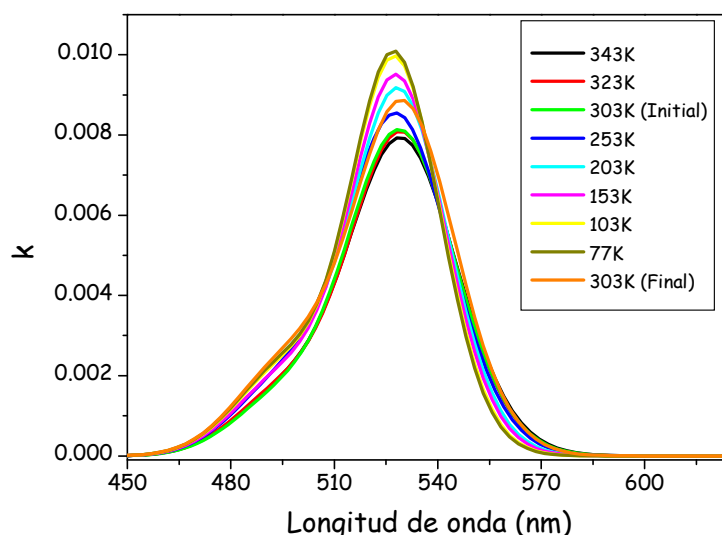


Figura 4-11. Componente imaginaria del índice de refracción complejo (k) a diferentes temperaturas.

Además, se observa un incremento en la amplitud, un descenso en la anchura y un desplazamiento hacia longitudes de onda más cortas de la banda de absorción de las moléculas de rodamina 6G como se muestra en la Figura 4-12. Esto está de acuerdo con la distribución Boltzmann de los niveles rotacionales y vibracionales de las moléculas¹⁹⁷. Al aumentar la temperatura, se van poblando más niveles rotacionales y vibracionales del estado electrónico fundamental y las transiciones ocurren desde todos estos niveles hasta los estados vibracionales y rotacionales de los estados electrónicos excitados. Como consecuencia la banda de absorción se ensancha y baja su amplitud a medida que la temperatura se incrementa. Además, un desplazamiento hacia longitudes de onda más cortas al bajar la temperatura es consistente con esta suposición, ya que al bajar la temperatura las moléculas se encuentran en niveles rotacionales y vibracionales más bajos y por tanto necesitan más energía para que las transiciones electrónicas tengan lugar.

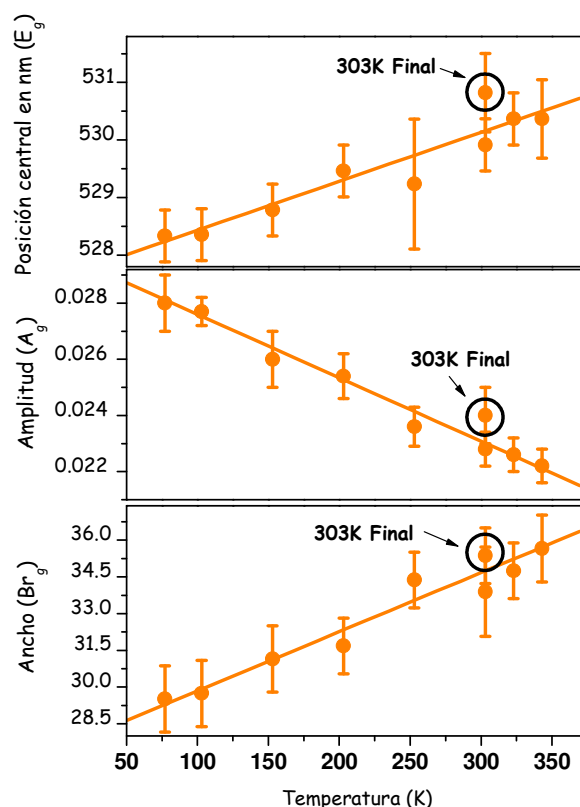


Figura 4-13. Anchura (Br_g), amplitud (A_g) y posición (E_g) del principal pico gaussiano de las moléculas de rodamina 6G.

El coeficiente de extinción k depende de la absortividad ϵ_A de las moléculas y de su concentración en el recubrimiento, como se mostró en la

ecuación (4-10). De esta manera, además de la dependencia en temperatura de la absorptividad molar de las moléculas, el cambio observado en el coeficiente de extinción k se debe también al cambio en la concentración de las moléculas producido por la contracción térmica del recubrimiento. La concentración de moléculas c en el recubrimiento puede definirse como el número de moléculas (N) por unidad de volumen (V):

$$c = \frac{N}{V} \quad (4-10)$$

La contracción térmica sufrida por el recubrimiento durante el experimento cambia el volumen y por tanto cambia la concentración de las moléculas. Como el coeficiente de extinción k es directamente proporcional a la concentración de las moléculas, la relación entre k inicial (k_1) y k final (k_2) cuando sucede un cambio en el volumen del recubrimiento queda definido como:

$$k_2 = k_1 \frac{V_1}{V_2} \quad (4-11)$$

Con el objetivo de determinar la contribución del cambio en el coeficiente de extinción k debido a la contracción térmica de la película, se corrigió el espectro medido a 343K con la contracción sufrida por la muestra desde 343K a 77K para comparar el resultado con la medida a 77K. Usando la ecuación (4-13) y sabiendo el descenso en el espesor entre 343K y 77K (desde 897.35nm a 343K a 883.7 nm a 77K) se estimó el nuevo coeficiente de extinción k calculando el descenso en el volumen asumiendo contracción isotrópica ($\beta=3\alpha$). Las medidas del coeficiente de extinción a 343K y 77K, junto con el coeficiente de extinción k a 77K obtenido por simulación de la contracción térmica del recubrimiento se muestran en la Figura 4-14. Se observa que la contribución del efecto de contracción de la película en el coeficiente de extinción k es muy pequeña y por tanto el cambio se puede atribuir principalmente a la dependencia de las propiedades espectroscópicas de las moléculas de rodamina 6G con la temperatura.

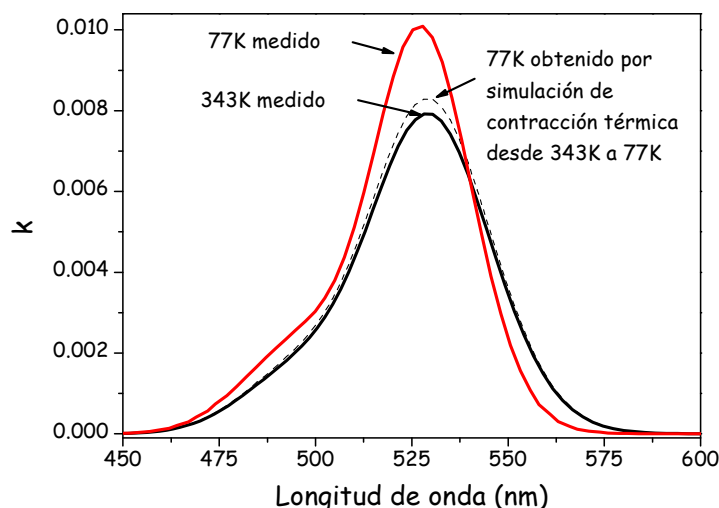


Figura 4-14. Comparación del coeficiente de extinción k para las medidas a 343K y 77K, y 77K obtenido por simulación de la contracción térmica desde 343K hasta 77K.

Las propiedades del recubrimiento estudiado, espesor e índice de refracción, así como las propiedades espectroscópicas de las moléculas de rodamina 6G no muestran cambios significativos después de haber sometido la muestra en el rango de temperaturas entre 77K y 343K, como se puede observar comparando las medidas 303K inicial y 303K final, lo que asegura la estabilidad de estos recubrimientos en un rango de temperaturas entre 343K y 77K, abriendo la posibilidad de aplicar este tipo de recubrimientos sol-gel en aplicaciones aeroespaciales.

4.4 Películas híbridas sol-gel dopadas con la molécula AUV5

Un esquema de la estructura porosa de la matriz de sílice modificada orgánicamente con grupos fenil donde se han incorporado las moléculas de AUV5 se muestra en la Figura 4-15.

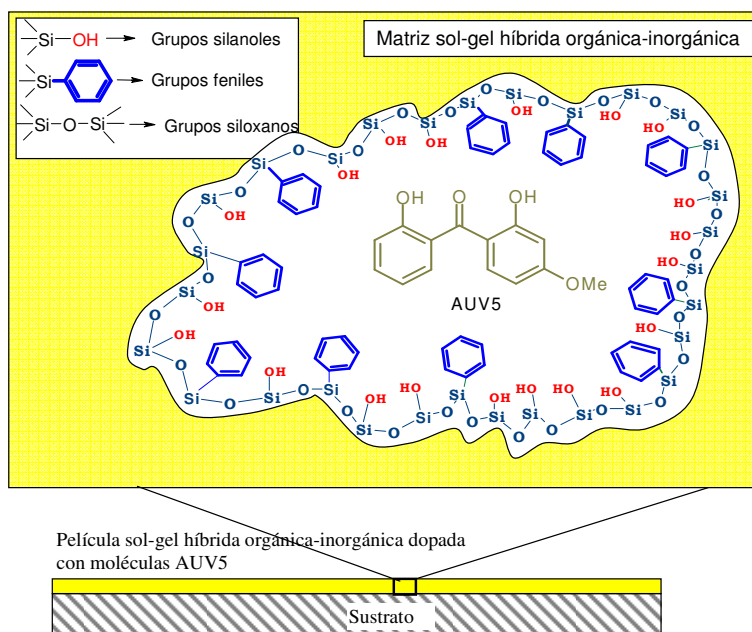


Figura 4-15. Esquema de la estructura porosa de la matriz de sílice modificada orgánicamente con grupos fenil y dopada con moléculas de AUV5

4.4.1 Test en cámara de alto vacío

Los dos tipos de películas preparadas dopadas con moléculas de AUV5 se introdujeron en la cámara de alto vacío que se encuentra en el INTA (descrita en el apartado 2.2.9). Las películas se sometieron a dos temperaturas diferentes: 20°C y 50°C, con un vacío de $1 \cdot 10^{-6}$ mbar durante 20 horas a cada temperatura. Se hizo este primer test en alto vacío para escoger la matriz sol-gel más prometedora para la caracterización elipsométrica en condiciones de termo-vacío. Los espectros de absorción de las películas antes de introducirlas en la cámara de vacío se muestran en la Figura 4-16.

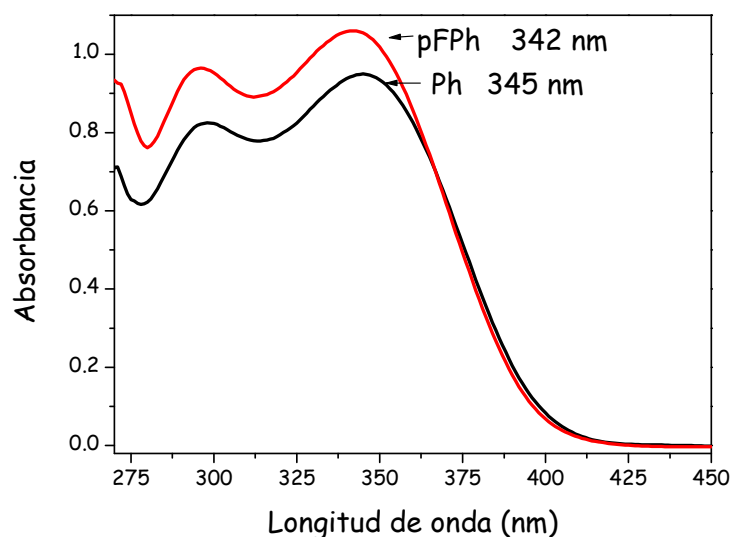


Figura 4-16. Espectros de absorción de las películas antes de introducirlas en la cámara de alto vacío.

Los espectros de absorción de las películas absorbentes de ultravioleta introducidas en la cámara de alto vacío antes y después de 20 horas de alto vacío a una temperatura entre 20-22°C se muestran en la Figura 4-17, donde se observan pequeños cambios en los espectros de absorción de ambas películas. En el caso de la película modificada con grupos fenil hay una bajada de la absorbancia alrededor del 4% lo que implica una desgasificación en torno al 4% de moléculas. En el caso de la película modificada con grupos pentafluorofenil se produce un desplazamiento del pico hacia longitudes de onda más cortas, además de una inversión de los dos picos lo que implica que las moléculas sienten un entorno más polar después de la desgasificación. Esto puede ser debido a la desgasificación de moléculas de agua y el etanol que se produce al someter la muestra a alto vacío, lo que causa que las moléculas de AUV5 entren en contacto con los grupos orgánicos pentafluorofenil de la matriz sol-gel, cuyos átomos de flúor son más polares que las moléculas de agua o etanol desgasificadas.

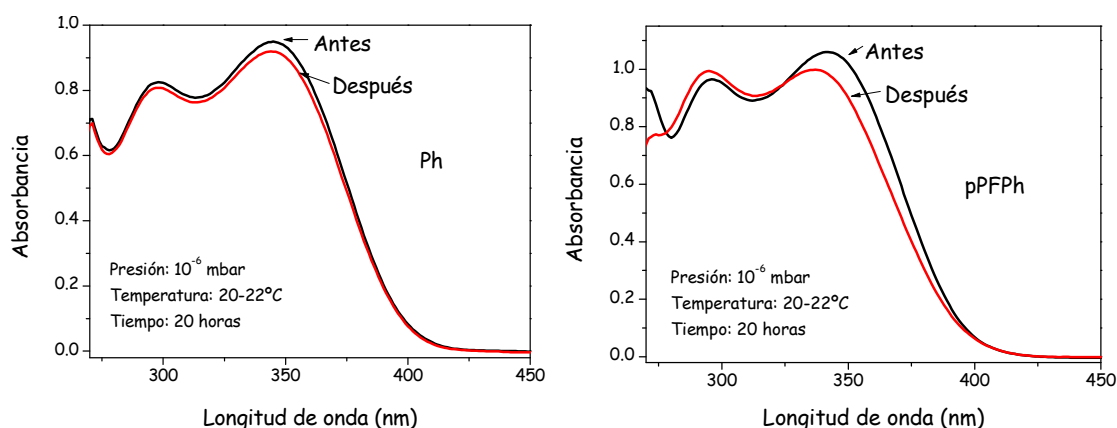


Figura 4-17. Espectros de absorción de las películas antes y después de hacer alto vacío durante 20 horas a 20°C.

Los espectros de absorción de las películas absorbentes de ultravioleta antes y después de 20 horas a alto vacío a 50°C se muestran en la Figura 4-18. Los espectros de las películas preparadas con el grupo pentafluorofenil no se muestran porque se produjo un resquebrajamiento de la película y no se pudieron medir. Esto puede ser debido a que la matriz de pentafluorofenil¹⁹⁸ es mucho más rígida que la de fenil y no soportó el cambio de temperatura o el cambio en su estructura provocado por la desgasificación de las moléculas.

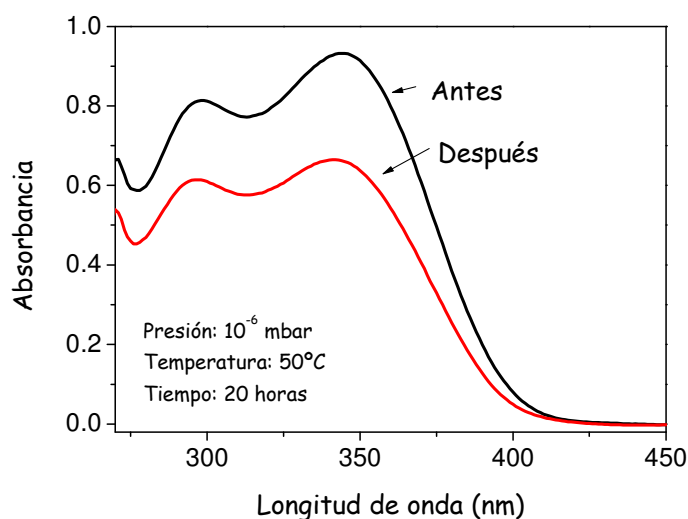


Figura 4-18. Espectros de absorción de la película modificada con grupos fenil antes y después de hacer alto vacío durante 20 horas a 50°C.

Puesto que las películas preparadas con el grupo funcional pentafluorofenil mostraron poca resistencia al vacío y a la temperatura de 50°C, se escogieron las películas modificadas con fenil para realizar los experimentos en termo-vacío.

4.4.2 Constantes ópticas n y k de la película dopada con AUV5

El índice de refracción complejo (n y k) del recubrimiento dopado con moléculas de AUV5 antes de someterlo a vacío se muestra en la Figura 4-19. La molécula absorbente de ultravioleta AUV5 muestra dos bandas de absorción, una centrada en 347 nm y la otra banda centrada en 300 nm. Existe otra banda a 268 nm que pertenece al grupo orgánico fenil. Aunque esta banda de absorción está formada por una serie de bandas estrechas y muy próximas entre sí, para el análisis elipsométrico se ha utilizado una única banda de absorción gaussiana para ajustar esta absorción, ya que no produce ningún cambio en el ajuste.

La Figura 4-20 muestra los resultados ajustados a los datos experimentales medidos, es decir, los coeficientes elipsométricos Ψ (ψ) y Δ (Δ), el % de despolarización y la medida de transmisión. Este modelo se utilizó como punto de partida para ajustar el resto de las medidas que se irán tomando durante los experimentos en condiciones de termo-vacío.

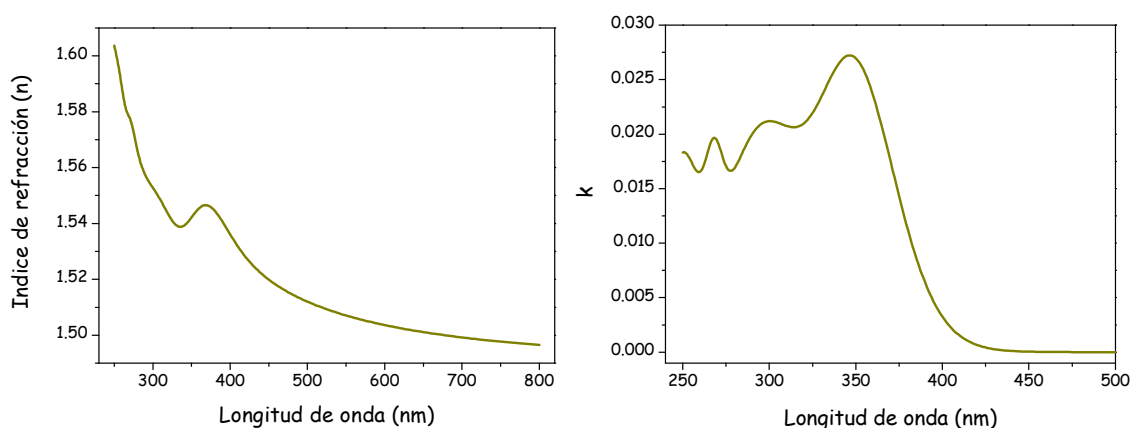


Figura 4-19. Índice de refracción complejo (n y k) del recubrimiento dopado con moléculas AUV5 antes de someterlo a ultra-alto vacío.

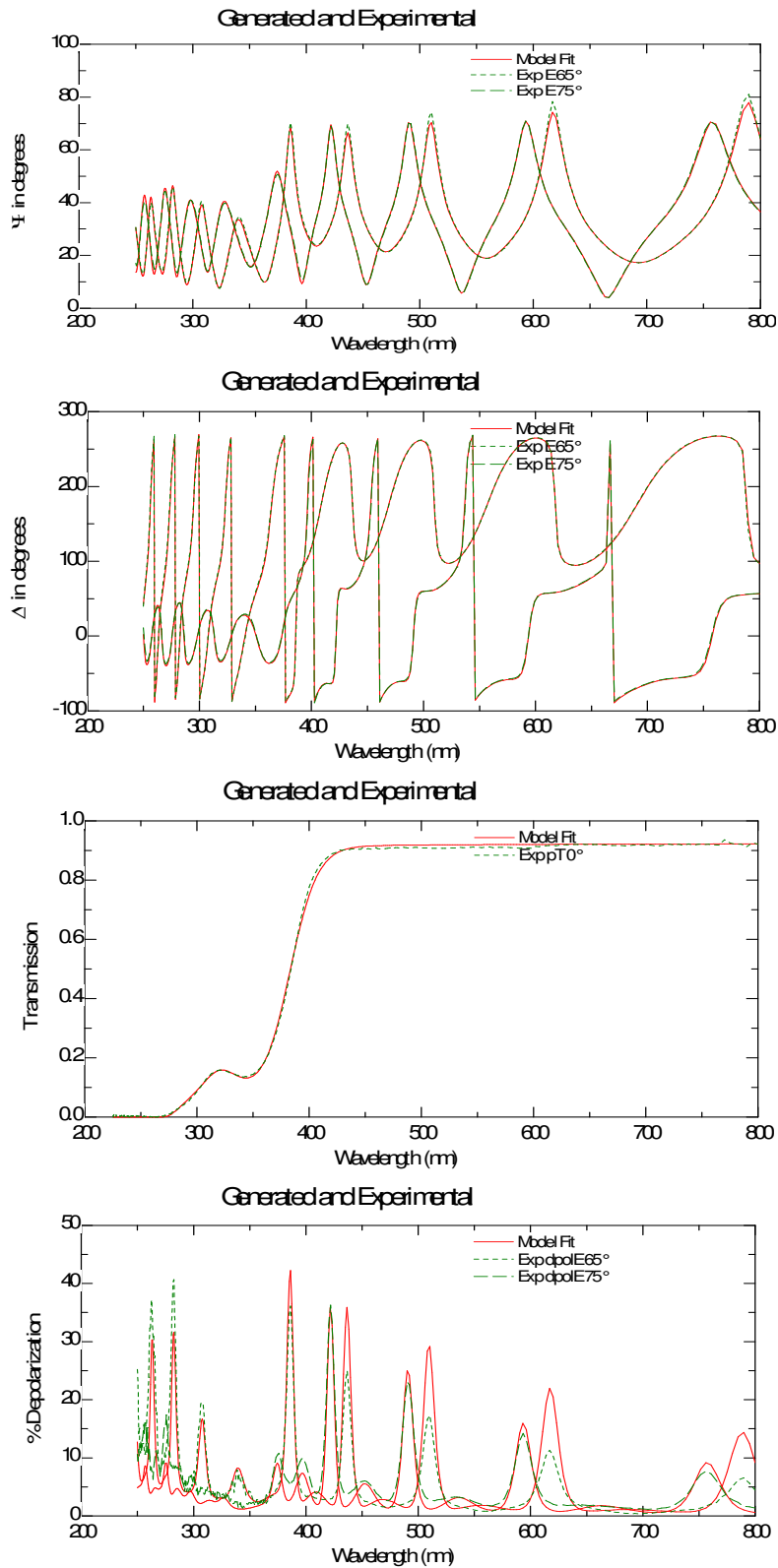


Figura 4-20. Resultados de la regresión frente a los datos experimentales de la muestra. Exp 65° y Exp 75° corresponde a los datos experimentales elipsométricos (Ψ , Δ , % despolarización) a los ángulos de incidencia 65° y 75°, respectivamente. Exp pt 0° corresponde a la medida de transmisión de la muestra. "Model" corresponde a los datos ajustados usando el modelo teórico.

4.4.3 Análisis de la desgasificación de la película dopada con AUV5

La componente imaginaria (k) del índice de refracción complejo de la película a medida que el experimento de desgasificación (Figura 4-1) tiene lugar se muestra en la Figura 4-21, donde se observa una bajada drástica en la amplitud de las dos bandas gaussianas. Al final del experimento la bajada es de alrededor del 90%, lo que implica que la mayor parte de las moléculas AUV5 han desgasificado tras el experimento en condiciones de termo-vacío. También se observa un desplazamiento de la banda a 347 nm hacia longitudes de onda más cortas y una inversión de la amplitud de las dos bandas, lo que implica que las moléculas sienten un entorno más polar a medida que se va produciendo su desgasificación. Este efecto ya se observó en mucha menor magnitud que en el caso de la película dopada con rodamina 6G y además coincide con los resultados observados en los experimentos del capítulo 3 donde se estudió la desorción de las moléculas en diferentes entornos y diferentes temperaturas. La desgasificación selectiva de moléculas de AUV5 desde poros poblados con grupos fenil con una estructura más abierta con respecto a poros poblados en grupos $\equiv\text{Si-OH}$ con una estructura más cerrada y más polar causaría el desplazamiento de la banda de absorción hacia longitudes de onda más cortas, tal y como se observa en el experimento.

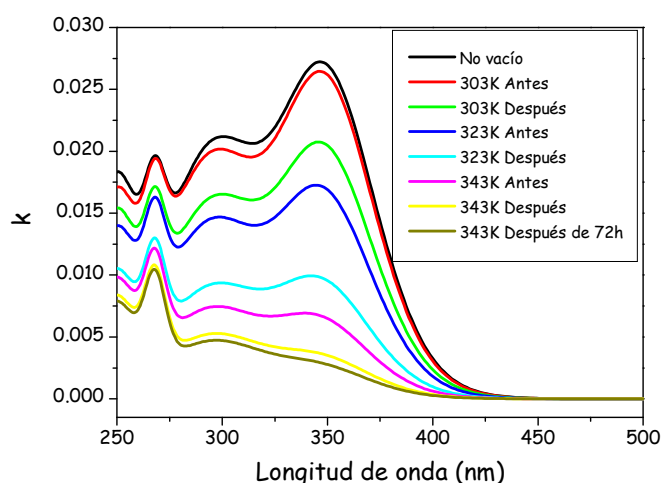


Figura 4-21. Componente imaginaria (k) del índice de refracción complejo obtenidos de las medidas elipsométricas tomadas de acuerdo al análisis de desgasificación.

Debido a la rápida desgasificación que sufren las moléculas de AUV5, el recubrimiento cambia sus propiedades rápidamente. Cada medida elipsométrica tarda cuatro horas aproximadamente, dos horas por cada ángulo

(65° y 75°), lo que significa que durante la toma de las medidas las propiedades del recubrimiento están cambiando, aumentando la incertidumbre de la medida y reduciendo la bondad del ajuste elipsométrico. Por ello, la incertidumbre en los resultados del experimento de desgasificación es alta. Como se explicó en el apartado 4.2.4, cada medida elipsométrica se realiza a dos ángulos de incidencia diferentes, a 65° y 75°, para aumentar la información disponible y asegurar la unicidad de los resultados. Sin embargo debido a la rápida desgasificación de las moléculas, se produce un cambio en el índice de refracción, en el espesor y en el coeficiente de extinción k de la película entre la medida que se toma a 65° y la medida a 75°. Habitualmente cuando se ajustan datos experimentales a diferentes ángulos, se utiliza un único modelo para ajustar las dos medidas elipsométricas, ya que se trata del mismo material. Sin embargo, en este caso, al no tratarse del mismo material entre una medida y otra, se debería hacer un modelo elipsométrico para cada medida a 65° y 75°. Pero esto aumentaría la correlación entre el índice de refracción y el espesor, lo que reduciría la unicidad de la medida.

Para el caso de las medidas a 303K, 323K y 343K antes de 24 horas se observa que no se ajusta correctamente el modelo elipsométrico utilizado para los dos ángulos ya que las propiedades de la película cambian entre la medida a 65° y 75°. En cambio, para las medidas a 303K, 323K y 343K después de 24 horas, el modelo elipsométrico se ajusta correctamente para los dos ángulos medidos, porque el cambio de las propiedades de la película después de 24 horas a cada temperatura es más lento y la diferencia entre la medida elipsométrica a 65° y 75° no es significativa. De modo que se van a descartar las medidas a 303K, 323K y 343K antes de 24 horas, ya que al presentar mayor incertidumbre pueden inducir un error en los resultados experimentales.

Los índices de refracción (n) en función de la longitud de onda se muestran en la Figura 4-23. El índice de refracción a la longitud de onda de 700 nm, el espesor de la película y la amplitud de la primera banda de absorción de las moléculas AUV5 se muestran en la Figura 4-23.

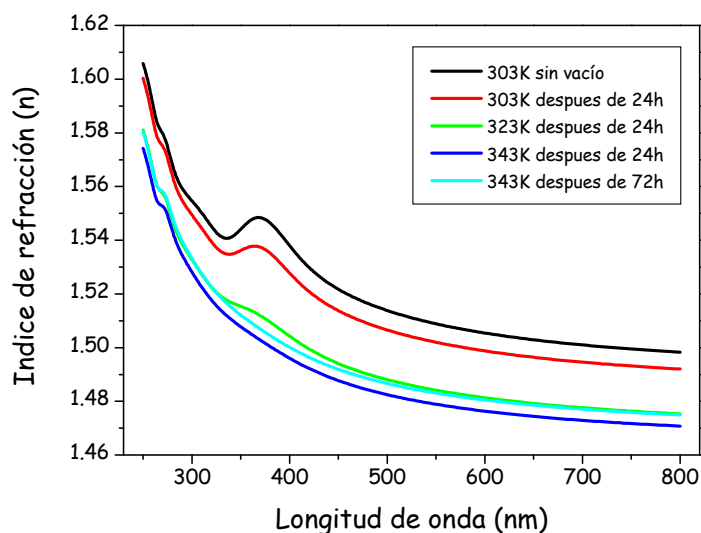


Figura 4-22. Índice de refracción (n) de la película dopada con moléculas AUV5 a los diferentes pasos del análisis de desgasificación.

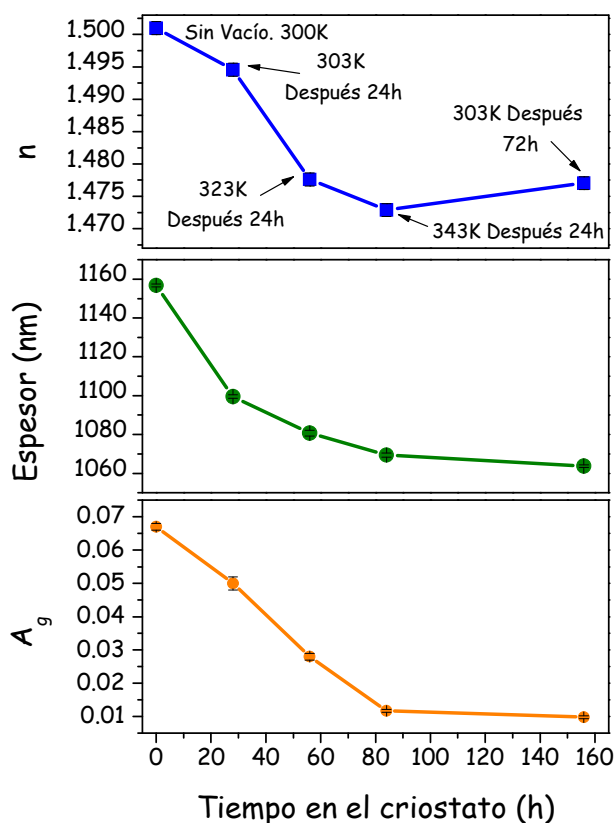


Figura 4-23. Componente real (n) del índice de refracción complejo a $\lambda=700$ nm y espesor del recubrimiento obtenidos de las medidas elipsométricas tomadas de acuerdo al análisis de desgasificación (Figura 4-1).

El espesor de la película se reduce a medida que el experimento de desgasificación transcurre, debido probablemente a que la notable desgasificación de las moléculas en condiciones de alto vacío y el incremento

de la temperatura promocionan nuevas reacciones de condensación entre los grupos silanoles libres y por tanto la densificación del recubrimiento. A medida que transcurre el experimento de desgasificación se produce una reducción del índice de refracción, excepto para el último punto, después de 72 horas a 343K, donde se produce un pequeño aumento del índice. La bajada del índice de refracción experimentada por la película durante el experimento de desgasificación se puede explicar debido a dos fenómenos:

1) La desgasificación de las moléculas AUV5 provoca que la película sol-gel se convierta en una matriz más hueca y por tanto con un índice de refracción más bajo. Sin embargo, hay que tener en cuenta que al mismo tiempo se está produciendo una bajada del espesor por densificación de la película lo que produce un aumento en el índice de refracción. El resultado del índice de refracción en este experimento es un balance entre la tasa de desgasificación de las moléculas que deja la matriz hueca y la tasa de densificación de la película.

2) Las moléculas AUV5 presentan una estructura de enlaces conjugados (grupos feníles), es decir, enlaces dobles o triples alternados donde las cargas positivas y negativas de la molécula pueden moverse libremente. Esta estructura conjugada hace que la polarizabilidad de la molécula sea más alta y por tanto que su índice de refracción sea más alto. Por ejemplo, el índice de refracción del ciclohexano (C_6H_{12}) a 20°C y a la longitud de onda del sodio (589.6) es de 1.426, mientras que el del benceno (C_6H_6) es de 1.501 debido a la mayor polarizabilidad que presenta por su estructura conjugada de enlaces dobles alternados. Las moléculas AUV5 incorporadas en la matriz híbrida sol-gel contribuyen al índice de refracción de la película. La desgasificación de las moléculas AUV5 reduciría el índice de refracción y por tanto podría contribuir al efecto observado.

La amplitud de las bandas de absorción de las moléculas AUV5 que se muestra en la Figura 4-23 baja drásticamente en todo el experimento, excepto entre 343K después de 24 horas y 343K después de 72 horas donde se observa una bajada muy pequeña de la amplitud, lo que significa que la tasa de desgasificación de las moléculas a 343K se ha reducido drásticamente. Pocas moléculas sufren desorción después de 24 horas a 343K. Si se comparan los

índices de refracción para esas dos medidas se observa un pequeño aumento del índice de refracción. Esto puede ser debido a que en este caso el factor de densificación de la película contribuye más a aumentar el índice de refracción que la tasa de desgasificación de las moléculas que reduciría el índice.

4.4.4 Propiedades termo-ópticas de la película dopada con AUV5

En este caso, en el modelo elipsométrico se fijaron la anchura y la posición de las dos bandas de absorción de las moléculas y se dejaron libres las amplitudes, ya que después del análisis de desgasificación el número de moléculas presentes en la película es muy bajo, y como consecuencia su absorción. La medida elipsométrica ya no es sensible a tantos parámetros de las bandas de absorción y da lugar a resultados sin sentido físico si se dejan todos los parámetros libres. Por ello, se escogió dejar libre la amplitud de las bandas de absorción para determinar su dependencia con la temperatura.

El índice de refracción n del recubrimiento sol-gel en el rango espectral entre 250 y 800 nm, en el rango de temperaturas entre 77K y 343K, se muestra en la Figura 4-24. Se observa un descenso del índice de refracción n a medida que la temperatura se incrementa, lo que significa que estas películas presentan un coeficiente termo-óptico negativo y por tanto que el cambio de la densidad del material con la temperatura es predominante con respecto al cambio en la polarizabilidad electrónica en la teoría de Prod'Homme, como en el caso de la película dopada con rodamina 6G.

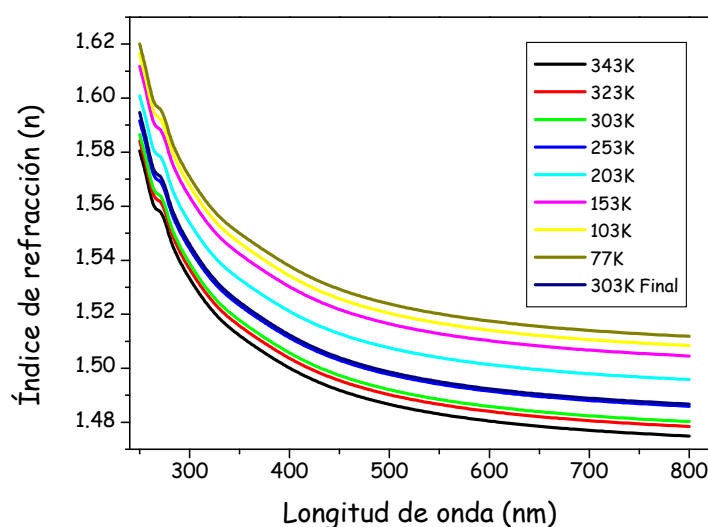


Figura 4-24. Índice de refracción n del recubrimiento a diferentes temperaturas.

La representación del índice de refracción a una longitud de onda (700 nm) y el espesor en función de la temperatura se muestra en la Figura 4-25, donde se han llevado a cabo ajustes lineales para calcular el coeficiente termo-óptico y el coeficiente de expansión lineal del recubrimiento. El valor del coeficiente termo-óptico obtenido es de $-1.4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. El coeficiente de expansión térmica lineal (α) sobre el rango de temperatura estudiado se calculó usando la ecuación (4-2). $\Delta d/\Delta T$ se obtuvo de la pendiente del ajuste lineal del espesor frente a la temperatura, considerando el espesor original d_0 se consideró como el espesor a 293K (20°C). El valor obtenido para α fue de $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Asumiendo expansión isotrópica ($\beta=3\alpha$), el coeficiente volumétrico de expansión térmica para el rango de temperatura considerado es de $4.5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Los valores obtenidos del coeficiente termo-óptico y del coeficiente de expansión lineal son valores más altos que para el caso de la película dopada con rodamina 6G. Para el caso de la película dopada con rodamina 6G se obtuvieron los valores de $5.8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ y $-5.05 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ para el coeficiente de expansión lineal y el coeficiente termo-óptico, respectivamente. Es necesario tener en cuenta que la película dopada con moléculas AUV5 se modificó con el doble de grupos orgánicos fenil (20%) que para el caso de la película dopada con rodamina 6G (10%), lo que explica los valores más altos obtenidos tanto para el coeficiente de expansión lineal como para el coeficiente termo-óptico, debido a la naturaleza más orgánica de la película dopada con AUV5.

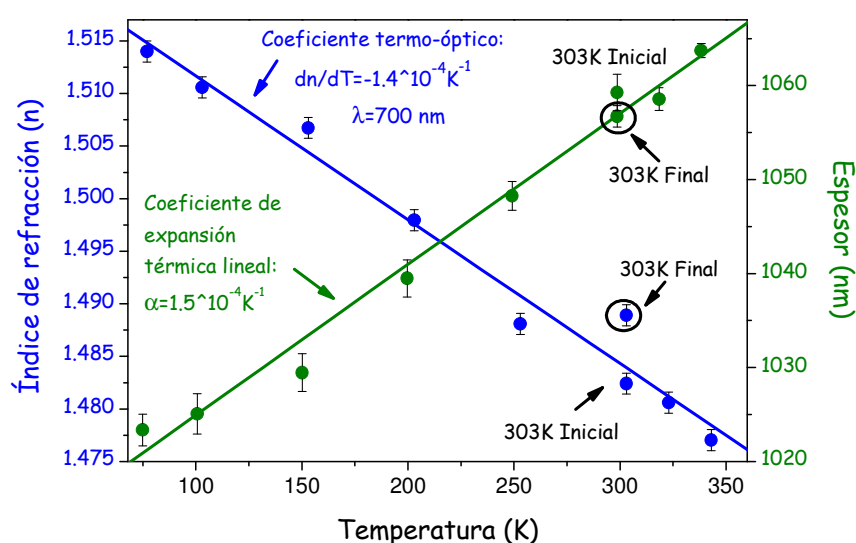


Figura 4-25. Coeficiente termo-óptico y coeficiente de expansión térmica lineal del recubrimiento

El coeficiente de extinción k de la película sol-gel en el rango de temperatura entre 77K y 343K se muestran en la Figura 4-26, donde se observa una dependencia de las bandas de absorción de la molécula AUV5 con la temperatura.

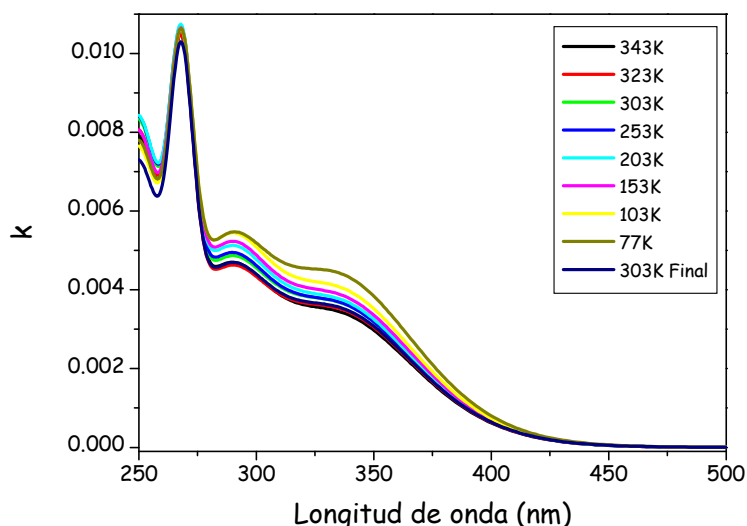


Figura 4-26. La componente imaginaria del índice de refracción complejo a diferentes temperaturas.

Si se representa las amplitudes de las bandas de absorción con respecto a la temperatura se observa un incremento en la amplitud de las dos bandas de absorción a medida que se reduce la temperatura como se muestra en la Figura 4-27, debido a la distribución Boltzmann de los niveles rotacionales y vibracionales de las moléculas, como se observó para el caso de las moléculas de rodamina 6G.

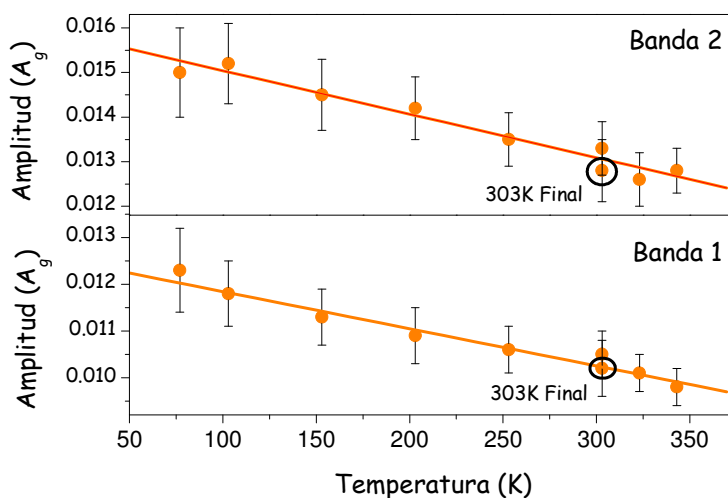


Figura 4-28. Amplitud (A_g) de las dos bandas de absorción de las moléculas AUV5 a diferentes temperaturas.

Sin embargo, el cambio observado en k también se debe al cambio en el volumen de la película originado por la variación de temperatura. Siguiendo la ecuación (4-13) se estimó el nuevo coeficiente de extinción k calculando el descenso en el volumen, asumiendo contracción isotrópica ($\beta=3\alpha$). Las medidas del coeficiente de extinción a 343K y 77K, junto con el coeficiente de extinción k a 77K obtenido por simulación de la contracción térmica del recubrimiento, se muestran en la Figura 4-29. Se observa que en este caso la contribución del efecto de contracción de la película en la dependencia del coeficiente de extinción k con la temperatura es bastante alto, aproximadamente el 50% de la dependencia de las bandas de absorción con temperatura se debe al efecto de la contracción de la película.

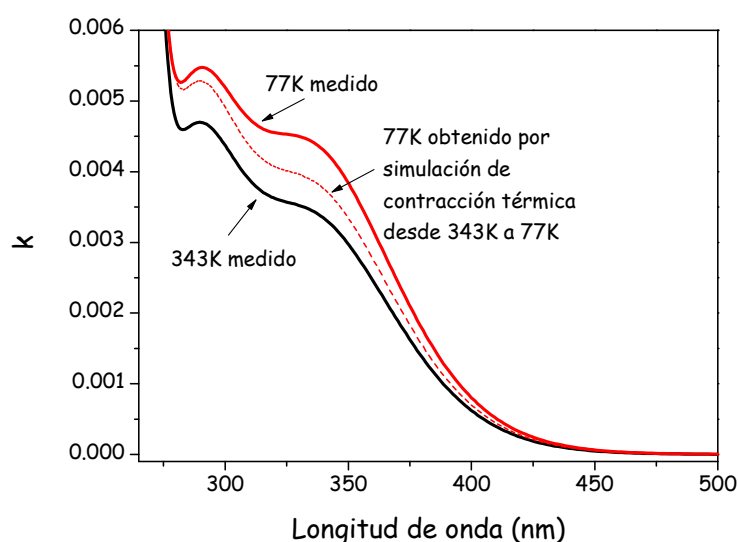


Figura 4-29. Comparación del coeficiente de extinción k para las medidas a 343K y 77K, y 77K obtenido por simulación de la contracción térmica desde 343K hasta 77K.

Las propiedades del recubrimiento estudiado, espesor e índice de refracción, así como las propiedades espectroscópicas de las moléculas de AUV5 no muestran cambios significativos después de haber sometido la muestra en el rango de temperaturas entre 77K y 343K, como se puede observar comparando las medidas 303K inicial y 303K final.

4.4.5 Medida de la tasa de desgasificación de las películas en un equipo de desgasificación de materiales certificado por la ESA para condiciones de espacio.

Se llevó a cabo la medida de la tasa de desgasificación de las películas por un equipo de desgasificación de materiales de alto vacío certificado para espacio. Para realizar estas medidas se necesita conocer la masa del material antes del proceso, para luego determinar el cambio de masa que experimenta. Para ello se depositaron películas sobre cubreobjetos de masa conocida. Se llevaron 12 cubreobjetos con las películas absorbentes de UV depositadas sobre éstos y se pesaron. La diferencia entre la masa total de los cubreobjetos con las películas depositadas y la masa de los cubreobjetos nos da la masa de las películas depositadas. Estas 12 muestras se dividieron en 4 cápsulas diferentes con la misma masa en cada cápsula para tener 4 repeticiones de la medida, de las cuales se obtiene el valor medio y la desviación estándar unitaria, que representan los valores de desgasificación del material.

Los resultados para las películas fueron:

- TML: 0.819 mg
- RML: 0.695 mg
- CVCM: 0 mg.

Estos son los valores medios para cada cápsula de material. Considerando que en cada cápsula de material se introdujo 7.46mg, los porcentajes para la desgasificación de estas películas fueron:

- TML: 11%
- RML: 9%
- CVCM: 0%

Las tasas permitidas de desgasificación para un componente normalmente son de $TML < 1\%$ y $CVCM < 0.1\%$, siendo para los sistemas ópticos más restringido $TML < 0.1\%$ y $CVCM < 0.01\%$, lo que significa que los valores obtenidos para estas películas son muy altos y por tanto este tipo de películas no son adecuadas para aplicaciones aeroespaciales. Se necesitarán nuevos estudios para optimizar la composición de estos recubrimientos y mejorar su funcionamiento bajo condiciones del ambiente espacial.

4.5 Conclusiones capítulo 4

Se han analizado los dos tipos de materiales sol-gel estudiados en esta tesis, es decir, las películas dopadas con moléculas fluorescentes, como la rodamina 6G, y las películas dopadas con moléculas que absorben la radiación UV, como la molécula AUV5, bajo condiciones de termo-vacío con el objetivo de hacer una evaluación preliminar sobre la posibilidad de utilizar estos materiales en la industria aeroespacial. Se han estudiado tanto las tasas de desgasificación de los dos tipos de moléculas incorporadas dentro de las matrices sol-gel como las propiedades termo-ópticas del recubrimiento, incluyendo los coeficientes termo-ópticos (dn/dT), los coeficientes de expansión térmica lineal (α) y los coeficientes de extinción k , es decir, las bandas de absorción de las moléculas en el rango de temperatura entre 77K y 343K. Se han encontrado los siguientes fenómenos:

-Se han observado bajas tasas de desgasificación de las moléculas de rodamina 6G hasta 343K, lo que asegura el funcionamiento y estabilidad de estos recubrimientos en alto vacío hasta esa temperatura, y abre una vía para el estudio de estos materiales y su posible aplicación en el sector aeroespacial. Sin embargo, para el caso de las moléculas AUV5 se han observado altas tasas de desgasificación, lo que significa que la composición de la matriz o tipo de molécula utilizada en estos recubrimientos no son las adecuadas para el ambiente espacial, por lo que serán necesarios nuevos estudios para optimizar la composición de estos recubrimientos y mejorar su funcionamiento bajo condiciones del ambiente espacial.

-En ambos casos se observa un descenso del índice de refracción n a medida que se incrementa la temperatura lo que significa que estas películas presentan un coeficiente termo-óptico negativo y que el cambio de la densidad del material con la temperatura es predominante con respecto al cambio en la polarizabilidad electrónica en la teoría de Prod'Homme. Los valores obtenidos para los coeficientes termo-ópticos fueron de $-5.05 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ y de $-1.4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ para la película dopada con rodamina 6G y para la película dopada con moléculas AUV5, respectivamente. Los coeficientes de expansión térmica lineal que se obtuvieron fueron de $5.8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ y $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ para la película dopada con rodamina 6G y para la película dopada con moléculas AUV5,

respectivamente. Tanto los valores obtenidos para el coeficiente termo-óptico como para el coeficiente de expansión térmica lineal están en consonancia con aquellos valores encontrados en la literatura para materiales híbridos orgánico-inorgánico y polímeros.

-Se ha determinado la dependencia de las bandas de absorción de las moléculas de rodamina 6G y de las moléculas AUV5 en el rango de temperatura entre 77K y 343K, encontrándose un aumento de la amplitud, una reducción del ancho de banda y un desplazamiento hacia longitudes de onda más cortas al disminuir la temperatura, que están de acuerdo con la distribución Boltzmann de los niveles rotacionales y vibracionales de las moléculas.

Bibliografía

- ¹⁶⁸ M. Fernandez-Rodríguez, C. G. Alvarado, A. Núñez and A. Álvarez-Herrero, *Analysis of optical properties behaviour of clearceram, Fused silica and CaF₂ glasses exposed to simulated space conditions*, International Conference on Space Optics (ICSO), Octubre 2010
- ¹⁶⁹ R. L. Heredero, N. Uribe-Patarroyo, T. Belenguer, G. Ramos, A. Sánchez, M. Reina, V. Martínez Pillet and A. Álvarez-Herrero, *Applied Optics*, 2007, **46**, 689.
- ¹⁷⁰ A. Alvarez-Herrero, N. Uribe-Patarroyo, P. García Parejo, J. Vargas, R.L. Heredero, R. Restrepo, V. Martínez-Pillet, J. C. del Toro Iniesta, A. López, S. Fineschi, G. Capobianco, M. Georges, M. López, G. Boer and I. Manolis. *SPIE Optical Engineering+Applications* 81600Y-81600Y-18.
- ¹⁷¹ D. Garranzo, S. Ibarmia, A. Álvarez-Herrero, J. Olivares, M. Crespillo, M. Díaz, *Ion irradiation effects on Lithium Niobate etalons for tunable spectral filters*, International Conference on Space Optics (ICSO), Octubre 2014
- ¹⁷² A. Graham, G. Kopp, C. Vargas-Aburto and R. Uribe, *Proc. Soc. Photo-opt. Instrum. Eng.*, 1996, 2811.
- ¹⁷³ N Uribe-Patarroyo, A Alvarez-Herrero, RL Heredero, JC del Toro Iniesta, AC López Jiménez, V Domingo, JL Gasent, L Jochum, V Martínez Pillet and The IMaX Team, *physica status solidi (c)*, 2008, **5**, 1041.
- ¹⁷⁴ IKAROS: http://global.jaxa.jp/press/2010/07/20100723_ikaros_e.html
- ¹⁷⁵ Pilar García Parejo, Alberto Álvarez-Herrero, Néstor Uribe-Patarroyo, Raquel López Heredero, René Restrepo, Marc Georges UV, Radiation effects on liquid crystal variable retarders for aerospace applications, Conference: 24th International Liquid Crystal Conference (ILCC 2012).
- ¹⁷⁶ Chien Hui Wien, Sebastian Gauza and Shin-Tson Wu, *Journal of the SID*, 2005, **13/9**, 805.
- ¹⁷⁷ M. Fernández-Rodríguez, C. G. Alvarado, A. Núñez, and A. Álvarez-Herrero *IEEE Transactions on nuclear science*, 2006, **53**, 2367.
- ¹⁷⁸ A. V. Kovalchuk, O.D. Lavrentovich and V. A. Linev, *Sov. Tech. Phys. Lett.* 1988, **14**, 381.
- ¹⁷⁹ R. A. Fouracre, H. M. Banford, D. J. Tedford, Wmg Huiming and Xiaolong Cao, *Gamma Irradiation effects in two epoxi resins and a polyimide* Electrical Insulation and dielectric phenomena Conference 1989, 198-203.
- ¹⁸⁰ <http://socomore.com/coating-sol-gel-preparation/c16.html>
- ¹⁸¹ R. Wire, K. Blohowiak, B. Davis and S. Jones, Automated sol-gel mixer, 2004, <http://www.google.com/patents/US20040099183>.
- ¹⁸² M. Zayat, F. del Monte, M.P. Morales, G. Rosa, H. Guerrero, C.J. Serna and D. Levy, *Adv. Mater.* 2003, **15**, 1809.

- ¹⁸³ Nadiir Bheekhun, Abd. Rahim Abu Talib and Mohd Roshdi Hassan. Aerogels in Aerospace: An Overview. Hindawi Publishing Corporation, Advances in Materials Science and Engineering, Volume 2013, Article ID 406065, 18 pages
- ¹⁸⁴ Azzam & Bashara, "Ellipsometry and polarized Light", North-Holland Personal Library Elsevier Amsterdam 2003.
- ¹⁸⁵ Hiroyuki Fujiwara, "Spectroscopic ellipsometry Principles and Applications", John Wiley & Sons, Ltd, 2007
- ¹⁸⁶ J. W. Weber, V. E. Calado and M. C. van de Sanden, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**, 091904.
- ¹⁸⁷ F. Meyer; G.A.Bootsma, *Surf. Sci.*, 1969, **16**, 221.
- ¹⁸⁸ D. den Engelsen and B. de Koning, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1974, **70**, 2100
- ¹⁸⁹ Eun-Seok Kang, Tae-Ho Lee and Byeong-Soo Bae, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**, 1448.
- ¹⁹⁰ M. Pokrass, Z. Burshtein and R. Gvishi, *Opt. Mat.*, 2010, **32**, 975.
- ¹⁹¹ Eun-Seok Kang, Woo-Soo Kim, Kwang-Soo Kim and Byeong-Soo Bae, *J. Sol-Gel Tech*, 2004, **32**, 277.
- ¹⁹² Eun-Seok Kang, Jang-Ung Park and Byeong-Soo Bae, *J. Mater. Res.*, 2003, **18**, 1880..
- ¹⁹³ A. Parvathy Rao and A. Venkateswara Rao, *Sci Technol Adv Mater*, 2003, **4**, 121.
- ¹⁹⁴ H. Weininger, J. Schmidt and A. Penzkofer, *Chem Phys*, 1989, **130**, 379.
- ¹⁹⁵ L. Prod'homme, *Phys Chem Glasses*, 1960, **4**,119.
- ¹⁹⁶ P.A. Soave, R.A.F. Dau, M.R. Becker, M.B. Pereira, F. Horowitz, *Opt Engineering* 2009, **48**, 124603-1.
- ¹⁹⁷ M. Sauer, J. Hoftens and J. Enderlein (2011) Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging, Wiley.
- ¹⁹⁸ R. Pardo, M. Zayat and D. Levy. J, *Mater. Chem.*, 2006, **16**, 1734.

Conclusiones Finales

5 Conclusiones Finales

En este trabajo de investigación se han preparado recubrimientos protectores frente a la radiación UV altamente eficientes dispersando altas concentraciones de moléculas absorbentes de UV, que muestran una inusual fotoestabilidad debido al mecanismo de disipación de la energía ESIPT, en matrices sol-gel híbridas orgánica-inorgánicas. Para estos recubrimientos se han definido los principales factores que afectan a su efectividad como protectores contra la radiación UV y a su durabilidad y se han analizado en función de la composición de la matriz sol-gel:

1. Se ha observado que la polaridad y capacidad del entorno químico para formar enlaces de hidrógeno con las moléculas tiene un gran efecto sobre las propiedades de absorción de las moléculas absorbentes de UV y su durabilidad en la matriz, es decir, su fotoestabilidad y estabilidad frente a la desorción.

2. Se han identificado aquellos parámetros que contribuyen a la mejora de las propiedades de los recubrimientos como protectores frente a la radiación UV, como son:

a) La composición de las matrices sol-gel híbridas más idóneas para la incorporación de altas concentraciones de moléculas absorbentes de UV.

b) La composición y los parámetros de procesado sol-gel que hacen que las moléculas absorbentes de UV presenten una mayor fotoestabilidad y estabilidad frente a desorción.

c) La cantidad máxima de material orgánico que se puede incorporar en una matriz sol-gel para que mantenga su propiedades estructurales y sea posible la deposición de segundas capas.

d) La aplicación de segundas capas sobre los recubrimientos protectores de UV que aumentan notablemente la estabilidad de las moléculas absorbentes de UV y la identificación de la composición más adecuada para estas capas.

3. Se ha determinado la efectividad de los recubrimientos protectores frente a la radiación UV sobre diferentes tipos de materiales fotosensibles observándose que, en todos los casos las propiedades ópticas de estos materiales en la zona visible del espectro no quedan afectadas por la aplicación de los recubrimientos protectores, y que se obtuvo un alto incremento de la fotoestabilidad de estos materiales fotosensibles bajo luz UV, debido a la acción protectora de los recubrimientos.

Respecto al uso de los recubrimientos sol-gel preparados para aplicaciones aeroespaciales, se ha hecho una evaluación preliminar sobre la posibilidad de utilizar los recubrimientos protectores de UV y los recubrimientos fluorescentes de rodamina 6G en la industria aeroespacial mediante el estudio de las tasas de desgasificación y propiedades termo-ópticas de los recubrimientos en condiciones de termo-vacío, encontrándose:

1. Bajas tasas de desgasificación para las moléculas de rodamina 6G hasta 343K, lo que abre una vía para el estudio de estos materiales en aplicaciones aeroespaciales. En cambio se han observado altas tasas de desgasificación de las moléculas absorbentes de UV por lo que se deben buscar nuevas formulaciones y composiciones para el uso de este tipo de recubrimientos en la industria aeroespacial

2. Ambos tipos de recubrimientos presentan coeficientes termo-ópticos negativos lo que implica que el cambio de la densidad del material con la temperatura es predominante con respecto al cambio en la polarizabilidad electrónica en la teoría de Prod'Homme.

3. Tanto los valores obtenidos para el coeficiente termo-óptico como para el coeficiente de expansión térmica lineal están en consonancia con aquellos valores encontrados en la literatura para materiales híbridos orgánico-inorgánico y polímeros.

4. La dependencia de las bandas de absorción de las moléculas de rodamina 6G y las moléculas absorbentes de UV con la temperatura está de acuerdo con la distribución Boltzmann de los niveles rotacionales y vibracionales de las moléculas.

Por último, se pretende seguir con el trabajo iniciado en esta tesis doctoral, mediante la búsqueda de nuevas composiciones y formulaciones de los recubrimientos protectores, que aumenten la fotoestabilidad y estabilidad de las moléculas absorbentes de ultravioleta frente a la desorción, y combinar diferentes tipos de moléculas absorbentes de UV que absorban en diferentes rangos para aumentar el rango de protección de los recubrimientos. A si mismo se pretende continuar con el desarrollo de los sistemas bicapa, tanto de recubrimientos de protección UV, como recubrimientos de moléculas con funcionalidades ópticas como la rodamina 6G que permitirá el desarrollo de nuevos dispositivos con alta durabilidad frente al UV y frente a la temperatura

Líneas futuras de trabajo

6 Líneas futuras de trabajo

El objetivo principal de las líneas futuras de trabajo de esta tesis doctoral es la búsqueda de nuevas formulaciones y composiciones químicas para los recubrimientos de protección UV y los recubrimientos fluorescentes que mejoren sus propiedades y sus durabilidades para aplicaciones terrestres y aeroespaciales. Para ello, se han identificado los siguientes objetivos concretos:

1) Incorporación de moléculas absorbentes de UV con mayores masas molares con el objetivo de aumentar la estabilidad de las moléculas frente a la desorción. Esto permitirá la aplicación de estos recubrimientos en condiciones más severas de temperatura y en condiciones de vacío para aplicaciones aeroespaciales. Para la elección de estas nuevas moléculas se tendrá en cuenta también su coeficiente de absorción, ya que el incremento del tamaño de la molécula, debido al hecho de escoger moléculas con mayores masas molares, puede conducir a una menor capacidad de la matriz sol-gel para albergar altas concentraciones de estas moléculas.

2) Desarrollo en profundidad de los sistemas bicapa de los recubrimientos de protección UV vistos en la sección 3.2.3.1. Debido al notable incremento en la estabilidad de las moléculas frente a desorción que produce la utilización de segundas capas, se prevé seguir estudiando estos sistemas con el objetivo de mejorar la estabilidad de los recubrimientos protectores de UV frente a la temperatura. Este desarrollo incluirá las nuevas moléculas absorbentes de UV con mayores pesos moleculares descritas en el primer objetivo.

3) Incorporación de moléculas HALS (*Hindered Amine Light Stabilizers*) en los dos tipos de recubrimientos preparados para aumentar la fotoestabilidad de las moléculas absorbentes de UV y los colorantes fluorescentes. Las moléculas HALS, explicadas en el capítulo 3, son moléculas que atrapan los radicales libres que se forman durante las reacciones fotoquímicas, evitando la propagación de nuevas reacciones que den lugar a la fotodegradación de las moléculas.

4) Mezcla de moléculas absorbentes de UV con diferentes espectros de absorción en la misma matriz sol-gel para ampliar el rango de longitudes de onda de funcionamiento de los recubrimientos de protección UV.

5) El desarrollo de sistemas bicapa, consistiendo la primera capa en una película que contenga moléculas con una funcionalidad óptica específica, como los colorantes fluorescentes estudiados en este trabajo de tesis doctoral, y la segunda capa en una película de protección UV. El desarrollo de estos sistemas bicapa permitirá la preparación de nuevos dispositivos con altas durabilidades frente a la radiación UV y a la temperatura con el objetivo de evaluar su uso en aplicaciones aeroespaciales.

Contribuciones científicas

7 **Contribuciones científicas derivadas de este trabajo de investigación**

Artículos

1. Highly efficient UV-absorbing thin-film coatings for protection or organic materials against photodegradation.

P.G. Parejo, M. Zayat and D. Levy.

Journal of Materials Chemistry, 2006, **16**, 2165-2169.

2. Preventing UV light damage of light sensitive materials using a highly protective UV-absorbing coating.

M. Zayat, P.G. Parejo and David Levy.

Chemical Society Reviews 2007, **36**, 1270-1281

3. Highly Efficient Inorganic Transparent UV-Protective Thin-Film Coating by Low Temperature Sol-Gel Procedure for Application on Heat Sensitive Substrates.

H. Cui, M. Zayat, P.G. Parejo and D. Levy.

Advanced Materials 2008, **20**, 65-68.

4. Photostability and retention of UV absorber molecules in sol-gel hybrid UV-protective coatings.

P.G. Parejo, M. Zayat and D. Levy.

Journal of Sol-Gel Science and Technology 2010, **53**, 280-286.

5. Optical and Electro-optical materials prepared by the Sol-Gel method.

M. Zayat, R. Pardo, E. Castellón, L. Torres, D. Almendro, P.G. Parejo, A. Alvarez-Herrero, T. Belenguer, S. García-Revilla, R. Balda, J. Fernández and D. Levy.

Advanced Materials 2011, **23**, 5318-5323.

6. Thermo-optic properties of hybrid sol-gel thin-films doped with Rhodamine 6G at high vacuum conditions

P.G. Parejo, A. Alvarez-Herrero, M. Zayat and D. Levy

Journal of Material Science 2015, **50**, 6677-6687

Congresos

1. *Highly efficient UV-absorbing thin films for protection of organically doped optical coatings against photodegradation.* (Contribución póster).

P.G. Parejo, M. Zayat and D. Levy.

13th International Workshop on Sol-Gel Science and Technology 21-26 Agosto 2005
Los Angeles.

2. *Outgassing analysis and thermo-optical properties determination of sol-gel UV protective coatings.* (Contribución póster)

A. Álvarez-Herrero, P.G. Parejo, M. Fernández-Rodríguez, M. Zayat y D. Levy.

5th International Conference on Spectroscopic Ellipsometry 23-28 Mayo 2010 en
Albany, NY.

3. *Fluorescent dyes encapsulated in Sol-Gel thin-films for aerospace applications.*
(Contribución oral)

P.G. Parejo, A. Álvarez-Herrero, Marcos Zayat and David Levy.

17th International Sol-Gel Conference, August 25-30, 2013 en Madrid.

Repercusión nacional e internacional

El trabajo realizado en esta tesis doctoral fue destacó en medios nacionales e internacionales de ámbito científico y periodístico como *Highlights in Chemical technology*, *ChemistryWorld*, notas de prensa del CSIC, la voz de Galicia y *The Sol-Gel Gateway*. Gracias a la repercusión de este trabajo fuimos invitados a la preparación de un *review* sobre protección UV en la revista *Chemical Society Review*.

Chemical Technology

Application highlights

Silicon composite absorbs UV light to prevent decomposition of molecules

Coating protects organic materials

Materials scientists in Spain have used sol-gel technology to develop a UV protective coating, which they say can protect organic materials from light damage.

David Levy and colleagues at the Materials Science Institute of Madrid inserted a benzophenone into ormosil, an organically modified silica that forms well-defined porous networks. The benzophenone chosen has good photostability and strong UV absorption capability. Ormosil is an ideal substrate because its porosity allows high loading, and it can be modified at room temperature.

The resulting matrix creates a transparent UV protective coating without the often encountered problem of high temperature curing. Levy found that photodegradation rates of a fluorescent dye were 14 times slower after it had been coated with the ormosil-benzophenone composite.

Photodegradation occurs when



Flash photography can damage valuable paintings

organic materials susceptible to decomposition are exposed to light. Artificial light, such as flash photography, can be just as damaging as sunlight.

The ormosil-benzophenone coating is effective because it absorbs and dissipates UV radiation before it reaches the organic material, according to Levy. He added: 'it can be applied to almost any material exposed to strong light sources. It could even be used to protect artwork in museums from flash photography.'

Christopher Liauw, from the Division of Chemistry and Materials at Manchester Metropolitan University, welcomed the work. 'This is a novel approach to UV protection that places the UV absorber exactly where it is needed,' Liauw said.

JANET CROMBIE

REFERENCE

P G Parejo, M Zayat and D Levy, *J. Mater. Chem.*, 2006 (DOI: 10.1039/b601577h)

SOCIEDAD

Científicos del CSIC crean un nuevo vidrio que protege contra los rayos ultravioleta

LA VOZ | REDACCIÓN

Un equipo de científicos del CSIC ha desarrollado un nuevo vidrio hasta 10.000 veces más fino que el habitual, que absorbe, en gran medida, la luz ultravioleta sin perder transparencia ni solidez, y entre cuyas aplicaciones destaca la conservación y protección de obras de arte y objetos delicados. Esta nueva generación de cristales incorpora materia orgánica a escala nanométrica, indica el investigador del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC) y director del proyecto, David Levy, cuyo trabajo aparece publicado en **Journal Materials Chemistry**.

El científico del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) también ha explicado que «con los cristales protectores que se emplean habitualmente en los museos, el uso indebido de flashes causa un grave daño a las obras de arte y a las pinturas».

RSC | Advancing the
Chemical Sciences

Chemistry World

Chemistry World is packed with articles on all aspects of the chemical sciences, regular company and individual profiles, job vacancies, commercial technology reports and many fascinating features.



In this issue

News Features
Regulars
Advertising
Send us an email



Search jobs

Latest
Issue

GO

[View all jobs](#)
[Advanced search](#)

Features



Mission to Marzzz...

Two years in a spacecraft is a long time. Human hibernation is being explored as one way to get astronauts to Mars. Andrew West examines the possibilities.



Tapping the chemical sciences

Throwing lab equipment down the stairs, managing North Sea oil platforms and advising the Kazakhstani government all prepared Richard Pike for the role of chief executive of the RS...



Transmutations and isotopes

Frederick Soddy's work with Ernest Rutherford on radioactivity shook the foundations of chemistry. Mike Sutton looks at Soddy's remarkable career.

News



Functional materials from peptides

08 May 2006

Chemists in Japan have made nanotubular structures from cyclic peptides that could be used in molecular electronic devices.



Combating the influenza virus

08 May 2006

Understanding the function of key proteins found in influenza viruses could lead to more effective flu drugs, according to scientists in the US.



Secret of tasty tomatoes revealed

05 May 2006

Vine-ripened tomatoes are officially tastier than gas-ripened supermarket equivalents, thanks to their umami.



Coating protects organic materials from photodegradation

05 May 2006

Materials scientists in Spain have used sol-gel technology to develop a UV protective coating, which they say can protect organic materials from light damage.



Gong for 'amazingly accessible' magazine

04 May 2006

Chemistry World has been named Monthly business and professional magazine of the year by the PPA



Cancer charity takes on shelved drugs

04 May 2006

An untapped source of potential cancer drug molecules is being exploited by the UK's leading cancer



CSIC

www.csic.es/prensa

NOTA DE PRENSA

Entre sus aplicaciones, destaca la protección de obras de arte

Un equipo del CSIC desarrolla un nuevo vidrio que protege frente a la radiación ultravioleta

- ▶ La nueva generación de cristales, 10.000 veces mas finos que los normales, incorpora materia orgánica a escala nanométrica
- ▶ Este material evita en gran medida la absorción de luz ultravioleta, sin perder transparencia ni solidez

Madrid, 5 de junio, 2006 Un equipo de investigadores del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) ha desarrollado una nueva generación de cristales protectores frente a la radiación ultravioleta, entre cuyas múltiples aplicaciones destaca la conservación y protección de obras de arte y objetos delicados. La principal virtud de este nuevo material, hasta 10.000 veces más fino que un vidrio normal, es su capacidad de absorber en gran medida la luz ultravioleta sin perder transparencia ni solidez. Los resultados aparecen en el último número de *Journal Materials Chemistry*.

El investigador del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC) y director del proyecto, David Levy, explica que "con los cristales protectores que se emplean habitualmente en los museos, el uso indebido de flashes causa un grave daño a las obras de arte y a las pinturas". El nuevo vidrio actúa como una barrera y evita la absorción de luz ultravioleta, minimiza la exposición a la luz en condiciones de alta y baja luminosidad. Todo ello, sin reducir la visibilidad del objeto protegido, al otro lado del cristal, ni perder resistencia.

Para conseguirlo, los investigadores del CSIC, en colaboración con Pilar García, del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial, han obtenido en el laboratorio un vidrio que incorpora materia orgánica a escala nanométrica. En

www.csic.es/prensa



CSIC

concreto, el grupo de Levy ha logrado incorporar un aditivo orgánico dentro de un vidrio de sílice preparado a 25 grados centígrados. Este vidrio, que posee una gran porosidad interior, está formado por numerosas y pequeñas cavidades vacías de escala nanométrica [10-500 nanómetros de diámetro], donde pueden ser albergadas las moléculas orgánicas encargadas de eliminar la radiación ultravioleta.

El proyecto se basa en la técnica de preparación de vidrios a bajas temperaturas Sol-Gel, desarrollada por el propio Levy en 1984. Este proceso, que produce cristal a partir de componentes iniciales líquidos, permite incorporar en el vidrio nanocompuestos orgánicos activos, en función de necesidades específicas.

Pilar Garcia Parejo, Marcos Zayat and David Levy "Highly efficient UV-absorbing thin-film coatings for protection of organic materials against photodegradation", *Journal Materials Chemistry*, 2006, 16, 2165 - 2169 **DOI:** 10.1039/b601577h

8 Anexo I

A continuación se detallan los resultados de la regresión obtenidos de ajustar los datos experimentales elipsométricos de este capítulo, incluyendo los parámetros del modelo de osciladores generalizados, los valores de MSE y el máximo valor de correlación para cada modelo.

	Sin vacío	303K Antes	303K Después	323K Antes	323K Después
Espesor (nm)	909.0±0.9	900±1	899±1	901±1	899±1
Posición polo	8.05±0.02	8.09±0.01	8.12±0.01	8.14±0.01	8.16±0.01
Magnitud polo	39.5±0.3	38.8±0.2	39.3±0.2	39.7±0.3	40.3±0.2
E1Offset	1.590±0.003	1.563±0.003	1.562±0.003	1.553±0.003	1.548±0.003
Amp1.1 (eV)	0.0249±0.0008	0.0234±0.0007	0.0234±0.0006	0.0230±0.0007	0.0234±0.0007
En1.1 (eV)	2.330±0.002	2.340±0.002	2.340±0.002	2.338±0.002	2.340±0.002
Br1.1 (eV)	0.131±0.005	0.142±0.005	0.142±0.005	0.143±0.005	0.146±0.005
Amp2.1 (eV)	0.0067±0.0006	0.0065±0.0006	0.0065±0.0006	0.0062±0.0006	0.0058±0.0006
En2.1 (eV)	2.48 (fijado)	2.48 (fijado)	2.48 (fijado)	2.48 (fijado)	2.48 (fijado)
Br2.1 (eV)	0.2 (fijado)	0.2 (fijado)	0.2 (fijado)	0.2 (fijado)	0.2 (fijado)
MSE	1.232	3.621	3.525	4.662	4.718
Max. valor de correlación	0.669 (MagP:PosP)	0.641 (MagP:PosP)	0.697 (MagP:PosP)	0.643 (Espes:MagP)	0.761 (Espes:MagP)

	343 K Antes	343K Después	343K Después de 72h
Espesor (nm)	901±1	897.1±0.5	897.35±0.07
Posición polo	8.16±0.01	8.17±0.02	8.13±0.01
Magnitud de polo	40.4±0.2	40.4±0.3	39.85±0.07
E1Offset	1.541±0.002	1.545±0.003	1.539±0.002
Amp1.1 (eV)	0.0223±0.0007	0.0227±0.0008	0.0222±0.0006
En1.1 (eV)	2.336±0.003	2.336±0.003	2.338±0.003
Br1.1 (eV)	0.148±0.006	0.146±0.006	0.157±0.006
Amp2.1 (eV)	0.0068±0.0007	0.0063±0.0007	0.0053±0.0006
En2.1 (eV)	2.48 (fijado)	2.48 (fijado)	2.48 (fijado)
Br2.1 (eV)	0.2 (fijado)	0.2 (fijado)	0.2 (fijado)
MSE	5.213	5.489	8.573
Max. valor de correlación	0.987 (Espes:MagP)	0.762 (Espes:MagP)	0.901 (PosP:E1Offset)

Tabla 8-1. Resultados de la regresión de los resultados de los datos elipsométricos del análisis de desgasificación para la película dopada con moléculas de rodamina 6G

	343K	323K	303K	253K	203K
Espesor (nm)	897.35±0.07	896.4±0.9	896.5±0.8	894.5±0.8	890.0±0.7
Posición Polo	8.13±0.01	8.16±0.01	8.21±0.01	8.26±0.01	8.32±0.01
Magnitud Polo	39.85±0.07	40.4±0.1	41.1±0.2	42.0±0.2	43.4±0.1
E1Offset	1.539±0.002	1.536±0.003	1.530±0.002	1.528±0.002	1.532±0.002
Amp1.1 (eV)	0.0222±0.0006	0.0226±0.0006	0.0228±0.0006	0.0236±0.0007	0.0254±0.0008
En1.1 (eV)	2.338±0.003	2.338±0.002	2.340±0.002	2.343±0.005	2.342±0.002
Br1.1 (eV)	0.157±0.006	0.153±0.005	0.156±0.005	0.152±0.005	0.140±0.005
Amp2.1 (eV)	0.0053±0.0006	0.0055±0.0006	0.0051±0.0006	0.0063±0.0006	0.0073±0.0004
En2.1 (eV)	2.48 (fijado)	2.48 (fijado)	2.48 (fijado)	2.48 (fijado)	2.48 (fijado)
Br2.1 (eV)	0.2 (fijado)	0.2 (fijado)	0.2 (fijado)	0.2 (fijado)	0.2 (fijado)
MSE	8.573	7.936	7.856	5.858	2.813
Máximo valor de correlación	0.901 (PosP:E1Offset)	0.606 (Espes:MagPol)	0.590 (Espes:MagP)	0.586 (Espes:MagP)	0.718 (Br1.1:Amp1.1)

	153K	103K	77K	303K Final
Espesor (nm)	886.9±0.8	884.1±1	883.7±1	895.5±0.8
Posición Polo	8.38±0.01	8.38±0.01	8.40±0.01	8.202±0.007
Magnitud Polo	44.4±0.1	44.8±0.2	45.3±0.2	41.35±0.08
E1Offset	1.537±0.002	1.536±0.003	1.534±0.003	1.5305 (fijado)
Amp1.1 (eV)	0.026±0.001	0.0277±0.0005	0.028±0.001	0.024±0.001
En1.1 (eV)	2.345±0.002	2.3469±0.002	2.347±0.002	2.336±0.003
Br1.1 (eV)	0.138±0.006	0.132±0.006	0.131±0.006	0.149±0.008
Amp2.1 (eV)	0.0066±0.0006	0.0073±0.0005	0.0075±0.0006	0.0076±0.0007
En2.1 (eV)	2.48 (fijado)	2.48 (fijado)	2.48 (fijado)	2.48 (fijado)
Br2.1 (eV)	0.2 (fijado)	0.2 (fijado)	0.2 (fijado)	0.2 (fijado)
MSE	3.516	3.954	3.908	4.015
Máximo valor de correlación	0.590 (Espes:MagP)	0.733 (Br1.1 Amp1.1)	0.727 (Br1.1:Amp1.1)	0.886 (Espes:MagP)

Tabla 8-2. Resultados de la regresión de los resultados de los datos elipsométricos del análisis termo-óptico para la película dopada con moléculas de rodamina 6G.

	Sin vacío	303K Después	323K Después	343K Después	343K Después de 72h
Espesor (nm)	1156.7±0.7	1099.5±0.9	1080.7±1.5	1069.426±1.1	1063.7±0.7
Posición polo	6.880±0.003	6.911±0.004	7.012±0.006	7.073±0.003	7.051±0.006
Magnitud polo	18.007 (fijado)	18.007 (fijado)	8.007 (fijado)	8.007 (fijado)	18.007 (fijado)
E1Offset	1.821±0.002	1.811±0.002	1.781±0.003	1.779±0.003	1.789±0.001
Amp1.1 (eV)	0.067±0.001	0.050±0.002	0.028±0.001	0.0117±0.0004	0.0098±0.0004
En1.1 (eV)	3.522±0.003	3.531±0.006	3.62±0.03	3.6861 (fijado)	3.6861 (fijado)
Br1.1 (eV)	0.495±0.005	0.50±0.01	0.64±0.04	0.7581 (fijado)	0.7581 (fijado)
Amp2.1 (eV)	0.0652±0.0003	0.0499±0.0005	0.0261±0.0009	0.0136±0.0005	0.0128±0.0005
En2.1 (eV)	4.160±0.007	4.17±0.01	4.27±0.03	4.3282 (fijado)	4.3282 (fijado)
Br2.1 (eV)	0.87±0.02	0.89±0.04	0.65±0.06	0.61162 (fijado)	0.6116 (fijado)
MSE	3.239	5.95	9.204	10.35	10.08
Max. valor de correlación	0.974 (Espes- E1Offset)	0.961 (Espes- E1Offset)	0.971 (Espes- E1Offset)	0.979 (Espes- E1Offset)	0.888 (Espes-E1Offset)

Tabla 8-3. Resultados de la regresión de los resultados de los datos elipsométricos del análisis de desgasificación para la película dopada con moléculas de AUV5.

	343K	323K	303K	253K	203K
Espesor (nm)	1063.7±0.7	1058.6±1.2	1056.7±1.1	1048.3±1.5	1039±2
Posición Polo	7.051±0.006	7.047±0.006	7.038±0.006	7.04±0.01	7.039±0.009
Magnitud Polo	18.007 (fijado)	18.007 (fijado)	18.007 (fijado)	18.007 (fijado)	18.007 (fijado)
E1Offset	1.789±0.001	1.799±0.002	1.803±0.002	1.820±0.003	1.849±0.005
Amp1.1 (eV)	0.0098±0.0004	0.0101±0.0004	0.0105±0.0005	0.0106±0.0005	0.0109±0.0006
En1.1 (eV)	3.6861 (fijado)	3.6861 (fijado)	3.6861 (fijado)	3.6861 (fijado)	3.6861 (fijado)
Br1.1 (eV)	0.7581 (fijado)	0.7581 (fijado)	0.7581 (fijado)	0.7581 (fijado)	0.7581 (fijado)
Amp2.1 (eV)	0.0128±0.0005	0.0126±0.0006	0.0133±0.0006	0.0135±0.0006	0.0142±0.0007
En2.1 (eV)	4.3282 (fijado)	4.3282 (fijado)	4.3282 (fijado)	4.3282 (fijado)	4.3282 (fijado)
Br2.1 (eV)	0.6116 (fijado)	0.6116 (fijado)	0.6116 (fijado)	0.6116 (fijado)	0.6116 (fijado)
MSE	10.08	10.01	10.59	11.12	12.65
Máximo valor de correlación	0.888 (Espes- E1Offset)	0.953 (Espes- E1Offset)	0.954 (Espes- E1Offset)	0.968 (Espes- E1Offset)	0.972 (Espes- E1Offset)

	153K	103K	77K	303K Final
Espesor (nm)	1029±2	1025±2	1023±2	1059 ±2
Posición Polo	7.007±0.009	6.99±0.01	6.99±0.01	7.016±0.009
Magnitud Polo	18.007 (fijado)	18.007 (fijado)	18.007 (fijado)	18.007 (fijado)
E1Offset	1.872±0.005	1.882±0.005	1.891±0.004	1.820±0.004
Amp1.1 (eV)	0.0113±0.0006	0.0118±0.0007	0.0123±0.0009	0.0102±0.0006
En1.1 (eV)	3.6861 (fijado)	3.6861 (fijado)	3.6861 (fijado)	3.6861 (fijado)
Br1.1 (eV)	0.7581 (fijado)	0.7581 (fijado)	0.7581 (fijado)	0.7581 (fijado)
Amp2.1 (eV)	0.0145±0.0008	0.0152±0.0009	0.0150±0.001	0.0128±0.0007
En2.1 (eV)	4.3282 (fijado)	4.3282 (fijado)	4.3282 (fijado)	4.3282 (fijado)
Br2.1 (eV)	0.6116 (fijado)	0.6116 (fijado)	0.6116 (fijado)	0.6116 (fijado)
MSE	13.97	15.07	17.8	12.9
Máximo valor de correlación	0.971 (Espes- E1Offset)	0.967 (Espes- E1Offset)	0.924 (Espes- E1Offset)	0.967 (Espes- E1Offset)

Tabla 8-4. Resultados de la regresión de los resultados de los datos elipsométricos del análisis termo-óptico para la película dopada con moléculas de AUV5.

